

Estudo da combustão de alguns carvões vegetais em leito fluidizado

David Manuel Vieira Moreira

Dissertação de Mestrado

Orientador na FEUP: Professor Doutor Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho

Orientador no INEGI: Doutor Pedro Miguel Rebelo Resende



Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Janeiro 2019

“And while some may see them as crazy, we see genius. Because the people who are crazy enough to think they can change the world, are the ones who do.”

Steve Jobs

Resumo

O presente trabalho enquadra-se no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

O trabalho visa o estudo da queima de carvões obtidos de três diferentes espécies vegetais, videira, kiwi e sabiá. Para as duas primeiras espécies usaram-se resíduos de poda. O sabiá, proveio do nordeste brasileiro, ou seja, de um agrossistema radicalmente diferente. O estudo foi realizado num leito fluidizado borbulhante à escala laboratorial.

Inicialmente foi realizada a montagem e calibração de vários elementos constituintes da instalação laboratorial. Com os resíduos de videira e kiwi fabricaram-se péletes no Instituto Politécnico de Viseu. Seguiu-se a pirólise de cargas das três espécies vegetais em estudo para se obter o respetivo carvão vegetal. Com o carvão obtido foi feito então o estudo da combustão de cargas de carvão com várias massas, a diferentes temperaturas do leito, 750, 820, 850 e 900°C. Testaram-se também diferentes tamanhos de partículas de carvão. Através da análise da variação temporal da concentração de dióxido de carbono nos gases de escape obtiveram-se informações sobre o desenvolvimento da combustão. Com os dados obtidos foi possível obter a resistência global da queima e perceber qual o mecanismo controlador da combustão, analisando-se os pesos relativos da resistência cinética e da resistência difusiva. Concluiu-se que para estes carvões vegetais testados o controlo da combustão é predominantemente cinético.

Com a aplicação da lei de Arrhenius aos dados cinéticos determinaram-se os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação para os carvões ensaiados.

Study of the combustion of some vegetable coals in fluidized bed

Abstract

The present work was developed for the Integrated Master degree in Mechanical Engineering at FEUP, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

The scope of the work was the study of the combustion of chars made from three different biomass species, vine, kiwi and sabia (*Mimosa caesalpineaeifolia*). The first two exist in abundance in Portugal, and the biomass that was used came from pruning wastes. Sabiá was from Brazilian Northeast, a rather different agricultural system. The study was developed using the technology of fluidized bed combustion, operating in bubbling bed regime.

Initially the assembly and calibration of all the components of the installation was made. From the vine and kiwi pruning wastes, pellets were initially made at the Viseu Polytechnic Institute. After, the biomasses were carbonized in order to obtain char. Different sizes of char particles were burned. Through the measurement and subsequent analysis of the time evolution of the CO₂ in the flue gases, the evolution of the overall combustion resistance could be obtained, and consequently information on the combustion control was found. The evaluation of the relative importance of the kinetic and diffusive phenomena upon the reaction was quantified, and it was found that for all the tested chars the combustion was kinetically controlled.

After this step, with the Arrhenius law applied to the kinetic data, it was possible to obtain, for each char, the corresponding pre-exponential factor and activation energy.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Carlos Manuel Tavares de Pinho, a quem agradeço a simpatia, paciência, orientação e sempre boa disposição durante todas as fases de realização do trabalho, que sem dúvida alguma ajudou a desbloquear várias etapas, tornando os problemas em soluções.

Ao meu orientador no INEGI, Doutor Pedro Miguel Rebelo Resende agradeço pela disponibilidade e simpatia sempre demonstrada.

Agradeço ao INEGI por proporcionar todas as condições necessárias tanto para a realização dos ensaios como para a etapa de escrita, e ao engenheiro Vítor Ferreira estou especialmente grato pelas sugestões, motivação, disponibilidade e amizade demonstrada ao longo de toda a etapa da dissertação.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e irmã, sem esquecer do meu padrinho e avó, agradeço especialmente pelo enorme apoio, compreensão e inesgotável apoio durante esta e todas as etapas anteriores.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos que sempre fizeram sentir a sua presença e apoio ao longo dos momentos bons e menos bons.

Índice de Conteúdos

1	Introdução	1
1.1	Breve enquadramento energético	1
1.2	Enquadramento do projeto	3
1.3	INEGI	3
1.4	Objetivos do projeto	4
1.5	Estrutura do trabalho	4
2	Biomassa	5
2.1	Considerações gerais	5
2.2	Propriedades principais da biomassa	6
2.3	Conversão da biomassa	6
2.4	Sistemas de combustão de biomassa	7
2.5	Péletes	7
2.6	Espécies estudadas	9
3	Leito fluidizado	13
3.1	Considerações gerais	13
3.2	Considerações e teorias sobre combustão em leito fluidizado	14
3.3	Resistência global de combustão através do modelo de fluidização em duas fases	15
4	Instalação experimental	17
4.1	Esquema de princípio	17
4.2	Caracterização dos principais componentes da instalação	18
4.2.1	Leito	19
4.2.2	Tubo, tubeira e distribuidor	20
4.2.3	Alimentação gasosa	21
4.2.4	Resistência elétrica	21
4.2.5	Sondas de temperatura	22
4.2.6	Isolamento térmico	23
4.2.7	Controlador de temperatura	23
4.2.8	Analizador de CO ₂	24
4.2.9	Placas de aquisição de dados	24
4.2.10	Condensador e bomba de aspiração	25
4.2.11	Software utilizado	25
5	Procedimento experimental	27
5.1	Pirólise	27
5.1.1	Procedimento	27
5.1.2	Caracterização do carvão de cada espécie	29
5.1.3	Carvão de videira	29
5.1.4	Carvão de kiwi	30
5.1.5	Carvão de sabiá	30
5.2	Obtenção prática da velocidade mínima de fluidização	31
5.3	Ensaio de queima de partículas	32
6	Resultados dos ensaios	37
6.1	Parâmetros impostos	37
6.2	Dados dos ensaios	37
6.3	Evolução da concentração volúmica de CO ₂ ao longo do tempo de queima	40
6.4	Resistência global da reação	41
6.5	Obtenção de dados cinéticos	42
6.5.1	Videira	44
6.5.2	Sabiá	44
6.5.3	Kiwi	44
6.6	Dados cinéticos com base na Equação de Arrhenius	45
6.6.1	Correlações individuais	45
6.6.2	Correlação geral para os três carvões vegetais	48
7	Conclusões	51

8 Sugestões para futuros trabalhos	53
Referências	55
ANEXO A:Determinação da Resistência Global da Reação	57
ANEXO B:Calibração da Placa de Orifício.....	61
ANEXO C:Gráficos dos ensaios.....	65
ANEXO D:Temperatura das partículas	71

Nomenclatura e abreviaturas

Nomenclatura

Designação	Definição	Unidades
A	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius.	m/s
A_0	Razão entre a área do distribuidor e o seu número de furos.	m ²
A_t	Área de secção reta do leito.	m ²
β	Parâmetro $(1-U_{mf}/U)$	-
c_{O_2}	Concentração molar de oxigénio.	kmol/m ³
c_{CO_2}	Concentração molar de dióxido de carbono.	kmol/m ³
d	Diâmetro de partículas.	m
D	Diâmetro do leito.	m
d_{eb}	Diâmetro equivalente das bolhas.	m
d_i	Diâmetro inicial de partículas.	m
d_p	Diâmetro médio das partículas de areia utilizada no leito.	m
ε	Porosidade do leito.	-
ε_{mf}	Porosidade do leito nas condições de fluidização.	-
E_a	Energia de ativação.	kJ/mol; kJ/kmol
f	Fração de queima em determinado instante.	-
f_c	Fração mássica de carbono numa carga.	-
g	Aceleração gravítica.	m ² /s
H	Altura do leito	m
H_{mf}	Altura do leito em fluidização incipiente.	m
k'	Constante adimensionalizada da taxa de consumo de O ₂ .	-

k_c	Constante de taxa de reação em fase heterogénea.	m/s
K	Constante global da taxa de reação.	m/s
m	Massa de uma carga.	kg
m_c	Massa de carbono numa carga.	kg
m_{cf}	Massa de carbono consumido em determinado instante, na fração f .	kg
\tilde{n}	Inverso do volume molar padrão de um gás perfeito.	kmol/m ³
N	Número de partículas de determinada carga.	-
n	Ordem de reação.	-
ρ	Massa volúmica do ar de fluidização.	kg/m ³
ρ_b	Massa volúmica do leito borbulhante.	kg/m ³
ρ_c	Massa de carbono por unidade de volume de partícula.	kg/m ³
$\rho_{carvão}$	Massa volúmica de carvão	kg/m ³
ρ_p	Massa volúmica das partículas de areia.	kg/m ³
R_O	Taxa de consumo de carbono.	kmol/s
R_{O2}	Taxa de consumo de oxigénio na fase densa.	kmol/m ³
\bar{R}	Constante universal dos gases perfeitos.	J/(mol K);J/(kmol K)
t	Tempo.	s
T	Temperatura.	°C
t_f	Tempo de queima de determinada fração de carga.	s
T_p	Temperatura de partícula.	°C
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização.	m/s
U	Velocidade do ar.	m/s
v_{co2}	Fração molar de CO ₂ nos gases queimados.	-

\dot{v}_{ar}	Caudal volúmico de ar.	m ³ /s
X	Número de vezes que o gás dentro de uma bolha é trocado com a fase densa.	-
\emptyset	Esfericidade da areia do leito.	-
μ	Viscosidade do ar de fluidização.	Pa.s

Abreviaturas

Abreviatura	Definição
CVR	Centro para a Valorização dos Resíduos.
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
FUE	Fator de Utilização de Energia.
FER	Fontes de energias renováveis.
INEGI	Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial.

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Energia proveniente de fontes renováveis de energia e objetivos a longo prazo da Diretiva FER (Agência Portuguesa do Ambiente, 2018).	2
Figura 1.2 - Distribuição da produção anual de energia elétrica em 2017, em Portugal (Portal do Estado e Ambiente, 2018).	2
Figura 1.3 - Produção de energia elétrica em Portugal de janeiro a agosto de 2018 (APREN, 2018).	3
Figura 1.4 - Imagem aérea do INEGI (INEGI 2011).	4
Figura 2.1 - Biomassa sob a forma de briquetes (esquerda) e péletes (direita).	8
Figura 2.2 - Exemplo de um conjunto de péletes.	8
Figura 2.3 - Podas de videira.	9
Figura 2.4 - Poda de kiwi.	10
Figura 2.5 - Árvore de sabiá (Proj. Verde 2015).	10
Figura 2.6 - Espinhos da árvore de sabiá (Proj. Verde 2015).	11
Figura 4.1 - Instalação de queima em leito fluidizado usada no presente estudo.	17
Figura 4.2 - Esquema de princípio da instalação.	18
Figura 4.3 - Proveta graduada utilizada para a obtenção da massa volúmica da areia utilizada no leito.	19
Figura 4.4 - Crivo vibratório.	19
Figura 4.5 - Inertes utilizados no leito.	20
Figura 4.6 - Ilustração do tubo e da tubeira da instalação.	21
Figura 4.7 - Local de alimentação gasosa.	21
Figura 4.8 - Ilustração da resistência e da sua disposição na instalação.	22
Figura 4.9 - Resistência de aquecimento envolvida pelo isolamento cerâmico, em aquecimento.	22
Figura 4.10 - Sondas de temperatura utilizadas, termopar tipo K.	23
Figura 4.11 - Leito isolado com a fibra de cerâmica <i>Kaowool</i>	23
Figura 4.12 - Controlador de temperatura do leito.	24
Figura 4.13 - Analisador de CO ₂ <i>ADC MGA-3000 Series Multi Gas Analyser</i>	24
Figura 4.14 - Placas de aquisição de dados utilizadas, placa proveniente do analisador de CO ₂ (A) e placa dos valores de temperatura (B).	25
Figura 4.15 - Condensador (A) e bomba de aspiração (B) utilizados.	25
Figura 4.16 - Interface do programa de aquisição de dados <i>DasyLab</i>	26
Figura 5.1 - Esquema de princípio da etapa da pirólise.	27
Figura 5.2 - Fase de aquecimento do leito.	28
Figura 5.3 - Etapas da pirólise, colocação da carga no leito (A), remoção dos carvões (B), armazenamento (C) e resultado final (D).	28

Figura 5.4 - Carvão obtido dos péletes de videira.	29
Figura 5.5 - Carvão obtido dos péletes de kiwi.	30
Figura 5.6 - Carvão obtido das podas de sabiá.	30
Figura 5.7 - Instalação do manómetro de coluna de água para leitura de pressões do leito.	31
Figura 5.8 - Esquema de princípio da etapa de queima.	33
Figura 5.9 - Balança utilizada - <i>Sartorius MA 30</i>	35
Figura 6.1 - Evolução da concentração de dióxido de carbono ao longo do tempo para sabiá a 900°C.	40
Figura 6.2 - Resistência de queima em função do diâmetro para videira a 750°C.	42
Figura 6.3 - Exemplo de representação de resistência de queima em função de fração queimada.	42
Figura 6.4 - Reta obtida para videira a 900°C com pontos de 30 a 70% de fração queimada.	43
Figura 6.5 - Reta de ajuste para o carvão de videira.	46
Figura 6.6 - Reta de ajuste para o carvão de sabiá.	46
Figura 6.7 - Reta de ajuste para o carvão de kiwi.	47
Figura 6.8 - Reta de ajuste para a obtenção da correlação geral das três espécies.	49
 Figura B. 1 - Instalação com o manómetro utilizado para as leituras.	 61
Figura B. 2 - Depósito de água utilizado.	62
Figura B. 3 - Reta de calibração da placa de orifício.	63
 Figura C. 1 - Evoluções de queima de carvão de videira a 750°C.	 65
Figura C. 2 - Evoluções de queima de carvão de videira a 820°C.	65
Figura C. 3 - Evoluções de queima de carvão de videira a 850°C.	66
Figura C. 4 - Evoluções de queima de carvão de videira a 900°C.	66
Figura C. 5 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 750°C.	66
Figura C. 6 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 820°C.	67
Figura C. 7 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 850°C.	67
Figura C. 8 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 900°C.	67
Figura C. 9 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 750°C.	68
Figura C. 10 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 820°C.	68
Figura C. 11 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 850°C.	68
Figura C. 12 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 900°C.	69

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Proveniência da biomassa e respectivos exemplos.	5
Tabela 5.1 - Resultados da análise de partículas de carvão de videira.	29
Tabela 5.2 - Resultados da análise de partículas de carvão de kiwi.	30
Tabela 5.3 - Resultados da análise de partículas de carvão de sabiá.	31
Tabela 5.4 - Valores dos parâmetros do leito a cada temperatura.	32
Tabela 5.5 - Velocidades mínimas de fluidização.	32
Tabela 5.6 - Sequência de operações de queima.	34
Tabela 6.1 - Velocidade mínima de fluidização a cada temperatura.	37
Tabela 6.2 - Características dos ensaios realizados.	39
Tabela 6.3 - Valores Sh e kc obtidos das retas com os pontos de fração queimada de 30 a 70% para videira.	44
Tabela 6.4 - Valores Sh e kc obtidos das retas com os pontos de fração queimada de 30 a 70% para sabiá.	44
Tabela 6.5 - Valores Sh e kc obtidos das retas com os pontos de fração queimada de 30 a 70% para kiwi.	44
Tabela 6.6 - Pontos utilizados para a obtenção dos gráficos $\ln(kc)$ em função de $1/T$	45
Tabela 6.7 - Valores do fator pré-exponencial e energia de ativação para as três espécies.	47
Tabela 6.8 - Correlações obtidas para cada espécie.	48
Tabela 6.9 - Dados da correlação geral.	49
 Tabela B. 1- Parâmetros iniciais da calibração.	 61
Tabela B. 2 - Valores de cada ensaio para calibração.	62
 Tabela D. 1 - Temperaturas de partícula obtidas para cada espécie.	 72

1 Introdução

Neste capítulo é apresentado um breve enquadramento energético que descreve a situação atual da energia e sua utilização, seguido da apresentação do projeto, descrição de objetivos e do método utilizado no estudo bem como a organização e estruturação do presente documento.

1.1 Breve enquadramento energético

Desde sempre que a palavra energia é sinónimo de desenvolvimento para a humanidade. Mas se inicialmente as energias utilizadas provinham diretamente da natureza como a lenha, a ação do vento e a força motriz da água, todo o panorama se alterou com a utilização de combustíveis fósseis, que com a sua abundância na natureza e preços reduzidos conduziram a um rápido desenvolvimento da sociedade para patamares nunca antes vistos (Kaltschmitt *et al*, 2007).

Porém no início do séc. XXI existe um problema energético emergente, pois, se por um lado o crescimento e o desenvolvimento das economias estão diretamente relacionados com a exploração energética, por outro a exploração energética e a dependência atual da mesma está a ter um impacto negativo no planeta. A constante poluição e libertação de gases com efeito de estufa para a atmosfera estão a provocar mudanças climáticas visíveis atualmente, e que no futuro podem tornar-se imprevisíveis.

As alterações climáticas, ao aumentarem a temperatura média da superfície terrestre provocam vários tipos de fenómenos adversos como secas, tempestades ou a subida do nível médio do mar. Desde o final do século XX que se tem assistido a uma enorme sensibilização face a esta problemática, e, nesse sentido, têm sido tomadas medidas face ao problema, entre as quais se pode destacar o Protocolo de Quioto (DGEG 2018). O protocolo de Quioto é um tratado internacional que tem como objetivo a redução da emissão de gases que provoquem o efeito de estufa (Portal Energia - Energias Renováveis, 2015).

Os factos enumerados anteriormente, aliados ao facto de as reservas de combustíveis fósseis serem limitadas, levam a que a utilização de fontes renováveis de energia seja atualmente uma aposta a ser levada a sério pela humanidade.

Dados de 2017 mostram que o petróleo e os seus derivados ainda continua a ser o combustível mais utilizado, seguido do carvão. As fontes de energia renovável ainda requerem um grande caminho a percorrer quando comparadas com todas as outras fontes primárias de energia (BP, 2017). Em Portugal, tal como acontece na Europa, o petróleo tem sido a fonte energética mais utilizada, apesar de o seu peso relativo ter vindo a diminuir, em contraste com o contínuo aumento da utilização das fontes renováveis.

A união europeia, através da Diretiva FER, definiu o objetivo de se alcançar em Portugal uma quota de 31% de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto e uma percentagem de 10% nos transportes até 2020. A legislação prevê também a incorporação de 59,6% de energia renovável na eletricidade até 2020. A Figura 1.1 mostra a evolução da

trajetória mínima de fontes renováveis de energia no consumo final bruto de energia, ao longo do tempo definido na diretiva.



Figura 1.1 - Energia proveniente de fontes renováveis de energia e objetivos a longo prazo da Diretiva FER (Agência Portuguesa do Ambiente, 2018).

Portugal possui características únicas no que toca a fontes renováveis de energia, desde a energia solar, eólica, hídrica, entre outras.

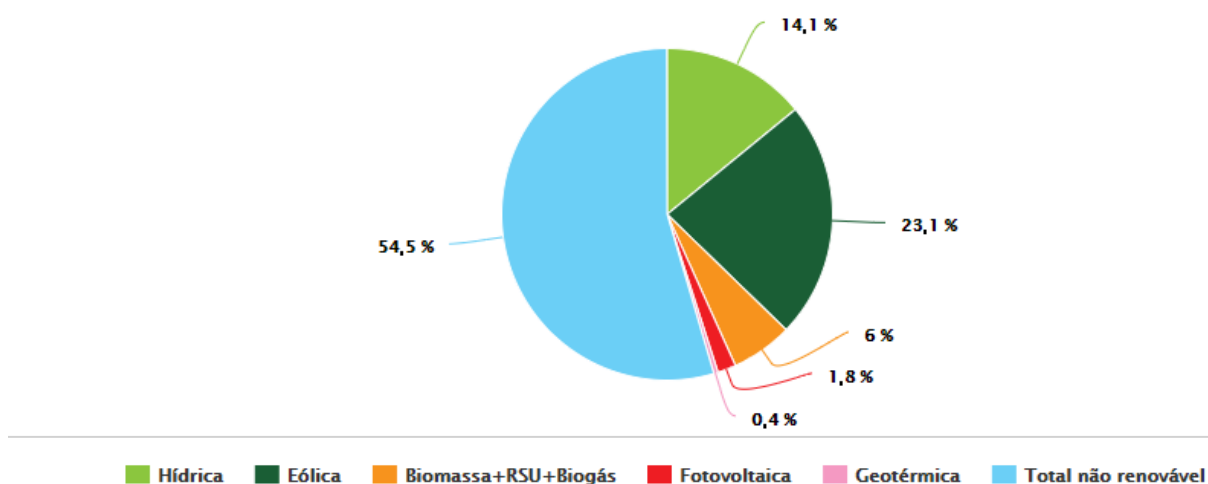


Figura 1.2 - Distribuição da produção anual de energia elétrica em 2017, em Portugal (Portal do Estado e Ambiente, 2018).

A Figura 1.2 mostra a distribuição da produção anual de energia elétrica, em 2017, em Portugal, e pode-se perceber que as fontes não renováveis se situam perto de metade, ou seja, o país apresenta um potencial muito grande a nível energético para uma cada vez maior utilização de fontes renováveis de energia.

A APREN (Associação das Energias Renováveis) apresenta também a produção atual de energia elétrica em Portugal de janeiro a agosto de 2018, observando-se uma evolução relativa no aumento da utilização das fontes de energia renováveis em comparação com períodos recentes, Figura 1.3.

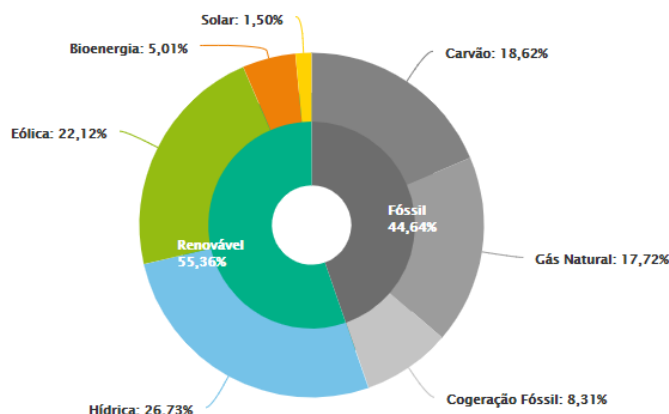


Figura 1.3 - Produção de energia elétrica em Portugal de janeiro a agosto de 2018 (APREN, 2018).

Estes resultados são o reflexo de uma mudança que vem sendo implementada nos últimos anos, e que pressupõe uma cada vez maior inclusão de fontes renováveis de energia de modo a combater a problemática dos combustíveis fósseis.

Dados de março de 2018 mostravam que durante esse mês a produção de eletricidade através de fontes renováveis de energia ultrapassou o consumo de Portugal continental, o que se apresenta como um dado muito importante na evolução e rumo que se quer implementar. Dados da Rede Energética Nacional (REN) comparavam os valores de energia produzidos via fontes renováveis (4.812 GWh) e o consumo nacional total (4.647 GWh), nesse mesmo período o maior destaque na produção concentrava-se na eólica e na hídrica (LUSA, 2018).

Apesar de a biomassa ter menos peso relativo do que a energia eólica ou a hídrica no país, aquela possui a vantagem de poder ser armazenada e utilizada posteriormente, quando se justificar, permitindo um abastecimento constante, ao contrário das demais, que dependem de condições específicas em determinados momentos, como é o caso da energia eólica ou da hídrica. Por todos estes motivos, a biomassa assume uma importância muito grande tanto no panorama nacional, como no panorama mundial, sendo que o presente trabalho irá abranger um estudo de alguns tipos de biomassa e suas valências para a queima em leito fluidizado.

1.2 Enquadramento do projeto

Esta dissertação surge na sequência de vários estudos realizados de queima em leito fluidizado, e tem o objetivo de analisar a queima e o seu controlo para três diferentes espécies vegetais, sendo para tal percorridas várias etapas visando a obtenção dos parâmetros desejados.

1.3 INEGI

O INEGI, Figura 1.4, localiza-se na interface Universidade-Indústria e é um instituto que visa a realização de atividades de investigação e inovação de base tecnológica. Teve origem em 1986 onde são hoje os departamentos de Engenharia Mecânica e Engenharia e Gestão Industrial da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, desenrolando a sua atividade principalmente em investigação, inovação e transferência de tecnologia, consultoria científica e tecnológica e prestação de serviços (INEGI, 2011).



Figura 1.4 - Imagem aérea do INEGI (INEGI 2011).

É neste instituto que existe o laboratório de combustão, onde foram realizados os ensaios apresentados no trabalho, que aborda e investiga sobretudo assuntos de Fenómenos de Transferência, Termodinâmica e Combustão.

1.4 Objetivos do projeto

Com este trabalho pretende-se estudar a queima de três espécies, com o objetivo de obter e analisar os mecanismos de controle da queima. Para isso, é necessário determinar vários parâmetros que serão importantes para posteriormente obter os valores de controle cinético e difusivo, uma vez que é de todo o interesse o estudo das espécies para analisar se os seus resíduos podem ser aproveitados com finalidade energética.

1.5 Estrutura do trabalho

A dissertação encontra-se dividida em oito capítulos. No primeiro é feita uma análise geral relativamente à situação energética atual, analisando de forma breve os tipos de fontes de energia mais utilizados, bem como a evolução das utilizações ao longo do tempo. O segundo capítulo aborda a temática da biomassa no geral, passando pela tecnologia dos péletes, terminando com a análise das espécies que serão estudadas na dissertação.

O terceiro capítulo faz referência, de forma sucinta, à temática da queima em leito fluidizado, são abordados os pressupostos adotados, bem como algumas teorias acerca da sua utilização.

No quarto e quinto capítulos é apresentada a instalação onde se desenvolve todo o estudo, explicando um a um cada componente, podendo ser também observado o esquema de princípio representativo de toda a instalação, seguido da sequência de operações realizada durante o estudo.

Por fim, no capítulo seis são apresentados os resultados dos ensaios de queima realizados, apoiados em cálculos e pressupostos que se encontram devidamente explicados, seguidos dos capítulos sete e oito em que é feita uma reflexão acerca dos resultados obtidos e algumas sugestões para eventuais estudos futuros utilizando as mesmas metodologias.

2 Biomassa

2.1 Considerações gerais

Segundo a União Europeia, a biomassa define-se como uma fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem vegetal e animal), da exploração florestal e de indústrias afins, incluindo da pesca e da aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos (Parlamento Europeu, 2009). A biomassa esteve sempre presente nas civilizações como fonte de energia, inicialmente como carvão ou lenha, e com o passar dos anos outros tipos de biomassa foram ganhando forma, uma vez que esta se apresentava como uma fonte renovável de energia em quantidade suficiente para desempenhar um papel importante no desenvolvimento e sustentabilidade de novos programas de desenvolvimento. Apesar destas vantagens e possível influência na sociedade, o seu potencial ainda não se encontra muito explorado, mas já se começam a ver avanços e estudos significativos que começam a mostrar o potencial e sustentabilidade da sua utilização (Rosillo-Calle *et al.*, 2000).

A biomassa inclui todo o tipo de materiais que advêm direta ou indiretamente de reações fotossintéticas, como a matéria orgânica e os seus derivados. A Tabela 2.1 mostra vários tipos, bem como exemplos dos mesmos.

Tabela 2.1 - Proveniência da biomassa e respetivos exemplos.

Proveniência da Biomassa	Exemplos
Indústria de transformação de madeira.	Vários resíduos e excedentários que possam resultar da atividade.
Atividade Agrícola.	Resíduos vegetais como podas, palha ou lenha.
Atividade florestal.	Sobras de resíduos vegetais das mais diversas atividades.
Produção de pasta virgem e de papel.	Resíduos vegetais restantes da atividade, se forem co-incinerados no local de produção.

Os principais constituintes são a celulose, que representa cerca de 40 % (m/m) da substância da madeira, a hemicelulose, que corresponde entre 20 a 30 %, e a lignina (ou lenhina), com valores entre 18 a 25% da madeira. Para além destes constituintes, a composição da biomassa também inclui lípidos, proteínas, açúcares, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas entre outros compostos (Aresta e Tommasi, 1997).

Atualmente há um grande interesse na utilização de biocombustíveis, tanto no estado sólido, como líquido ou gasoso, concretamente (van Loo *et al.*, 2008):

- Benefícios de carácter político, tais como a redução da dependência da importação de petróleo;
- Criação de novos postos de trabalho, pois a biomassa cria inúmeros empregos devido aos variados processos de transformação que poderá ter;
- Sustentabilidade, pois é uma ajuda ao combate do efeito de estufa, a diminuição das chuvas ácidas e melhoria da qualidade dos solos.

No geral, existem grandes quantidades de madeira e outros tipos de biomassa que não são utilizados e que podiam potencialmente ser importantes fontes de energia. Os biocombustíveis sólidos podem fornecer uma importante parcela de energia se forem utilizadas as tecnologias adequadas para a sua obtenção, e por esta razão, muitos países se têm envolvido em novas aplicações de madeira e biomassa em energia. Não se tratando de estudos pioneiros, existem atualmente vários investimentos em projetos que exploram as potencialidades da biomassa a gerar eletricidade ou calor para usos industriais ou habitacionais. Estes projetos são a prova de que esta energia pode ser muito eficiente, economicamente viável e sustentável quando falamos em termos ambientais. A maior desvantagem da biomassa sólida é o seu baixo poder calorífico, face aos combustíveis fósseis, que por norma não ascende os 20 MJ/kg, sendo os valores dos combustíveis fósseis superiores a 40 MJ/kg.

Em Portugal a floresta ocupa cerca de trinta e oito por cento do território, que não se encontra explorado na sua plenitude, pelo que não é possível referir com precisão o potencial do recurso em território nacional, mas é possível afirmar que ainda existe muito caminho a percorrer no referente à exploração de biomassa (ADENE / INETI, 2001). Por outro lado, existem na indústria diversos tipos de desperdícios a nível da exploração de madeiras, por exemplo, que podem ser explorados e utilizados como biomassa, contribuindo assim para a redução do desperdício industrial.

2.2 Propriedades principais da biomassa

As propriedades da matéria-prima são muito importantes quando se faz a seleção de um processo de conversão. Quando se converte a biomassa em energia térmica as propriedades mais importantes são o teor de humidade, o poder calorífico, o teor de cinzas, o teor de metais alcalinos e a densidade.

2.3 Conversão da biomassa

A biomassa pode ser convertida com recurso a vários métodos, com diferentes níveis de complexidade, dependendo do tipo de aplicação térmica pretendida. A conversão em energia útil é possível recorrendo a processos físicos, físico-químicos, termoquímicos e bioquímicos.

Os processos físicos de conversão da biomassa têm normalmente como matéria-prima os resíduos florestais, o serrim ou elementos de carvão vegetal e referem-se a etapas iniciais ou primárias da transformação da biomassa como a densificação, a secagem, o corte, entre outros. Por este motivo não se podem considerar como um processo de conversão energética, ao contrário de outros, uma vez que apenas se referem a mudanças na estrutura física. A densificação é um processo de conversão física importante, uma vez que as espécies abordadas no estudo serão convertidas a péletes através de um processo de peletização (van Loo *et al.*, 2008).

Os processos de conversão físico-químicos iniciam-se com uma conversão mecânica (prensagem), a que se segue uma extração de óleos para depois se proceder a uma transformação química. O resultado deste processo é a obtenção de biodiesel, que resulta da reação química, onde os óleos extraídos reagem com metanol ou etanol na presença de um catalisador (Srivastava e Prasad, 2000).

Ao contrário dos processos termoquímicos abordados anteriormente, que convertem componentes orgânicos da biomassa em energia, os processos bioquímicos convertem apenas os compostos polissacarídeos. Estes processos utilizam agentes biológicos tais como bactérias e enzimas para converter a biomassa em açúcares e de seguida em biocombustíveis líquidos ou gasosos (Srivastava e Prasad, 2000).

Os principais métodos utilizados na conversão termoquímica da biomassa são a pirólise, a gaseificação e a combustão, descritos seguidamente (van Loo *et al.*, 2008):

- A pirólise é a decomposição térmica dos componentes que se encontram presentes na matéria-prima. A mesma só pode ser realizada na ausência de agente oxidante ou numa quantidade tal que não permite a gaseificação ocorrer extensivamente;
- A gaseificação é o processo de termoconversão em que a biomassa sólida, rica em carbono se converte num gás através da oxidação parcial a elevadas temperaturas;
- A combustão, tal como será abordado no decorrer do estudo, ocorre através de um conjunto de reações de radicais livres, através das quais o carbono e hidrogénio presentes no combustível reagem com o oxigénio formando dióxido de carbono, água e libertando calor útil.

2.4 Sistemas de combustão de biomassa

Os sistemas de combustão de biomassa são normalmente compostos por um sistema de alimentação, uma fornalha, um sistema de armazenamento, um sistema de limpeza de cinzas, um sistema de exaustão e uma superfície de permuta de calor.

Devido à dimensão variável da biomassa, existem diversos sistemas de combustão possíveis, entre os quais sistemas de queima em leito fixo, em leito fluidizado ou os queimadores ciclónicos para biomassa que se apresenta na forma de grânulos. Os leitos fluidizados são considerados uma das melhores soluções para a combustão de biomassa uma vez que aceitam uma grande variabilidade no que diz respeito à qualidade do combustível a utilizar e uma rápida resposta a possíveis variações de carga.

As centrais de biomassa, que apenas produzem eletricidade apresentam um rendimento normalmente abaixo dos 35%. Por outro lado, nas centrais de cogeração alimentadas a biomassa o calor gerado é utilizado para a produção, e o restante é utilizado em aquecimento ou processos industriais, pelo que o rendimento destas centrais de cogeração (conhecido por FUE- Fator de utilização de energia) se aproxima de 80% (Beça, 2011).

Em suma, a utilização de biomassa em sistemas de cogeração de eletricidade e calor reveste-se de grande importância pois o rendimento é bastante superior ao rendimento de uma central de produção de energia elétrica, e uma racional utilização dos recursos florestais pode ser um grande passo para uma maior eficiência e cada vez maior redução de desperdício.

2.5 Péletes

A biomassa é atualmente uma solução viável e aceite por todos para o combate a outros tipos de fontes de energia poluentes. De maneira a incentivar a sua utilização por parte dos

consumidores muitas formas de consumo de biomassa têm sido apresentadas, como por exemplo os briquetes ou os péletes, Figura 2.1 (Oberberger e Thek, 2010).



Figura 2.1 - Biomassa sob a forma de briquetes (esquerda) e péletes (direita).

Os péletes são robustos aglomerados de biomassa, bastante versáteis, e são utilizados nos dias de hoje em funções de aquecimento, produção de água quente sanitária e produção de energia elétrica. São bastante mais secos e compactos do que outros derivados florestais, o que faz deles biomassa muito mais fácil de obter, armazenar e transportar. A tecnologia dos péletes foi evoluindo muito rapidamente desde que em 1980 a Suécia começou por desenvolver o conceito para reduzir o desperdício proveniente da indústria da madeira. Desde essa altura, e com a temática emergente das alterações climáticas, cada vez mais se olha para os péletes como uma alternativa viável aos combustíveis fósseis para funções como aquecimento ou produção de energia elétrica (Jenkins, 2010).



Figura 2.2 - Exemplo de um conjunto de péletes.

Normalmente, e tal como a Figura 2.2 sugere, os péletes têm uma forma semelhante a alguma ração para animais, uma cor acastanhada, dependendo do material que lhe dá origem, e um formato cilíndrico, normalmente entre 6 e 12 mm de diâmetro e 10 a 30 mm de comprimento. O seu formato permite uma eficiente circulação de ar durante a queima, o que se revela ser extremamente importante para maximizar as transferências de calor e massa na combustão. São facilmente incineráveis, produzem muito menos cinzas e emitem muito menos gases do que qualquer outra aplicação de biomassa (Jenkins, 2010).

A conquista de mercado tem sido em parte graças a grande versatilidade da biomassa, que pode ser obtida de variados tipos de materiais orgânicos e sintéticos, garantindo, no entanto, o controlo de qualidade nos parâmetros como a fonte de combustível, teor de humidade, níveis de contaminação e aditivos.

Em termos ambientais, a tecnologia é considerada como praticamente neutra para o cálculo das emissões de CO₂ pelos países da União Europeia, e tendo em conta o protocolo de Quioto relativamente às emissões de poluentes.

A tecnologia de péletes tem mostrado ser adequada e é possível formatá-la para várias situações, desde que se tenha em conta onde vai ser utilizada. Porém existem claramente limites físicos à sua exploração, pois embora se possa retirar um bom aproveitamento das reservas existentes e resíduos de atividades, a sua utilização deve ter em conta parâmetros de sustentabilidade, pois o recurso não pode ser totalmente explorado sob o risco de poder causar desflorestação e destruição de zonas verdes. Outros entraves no mercado são, por enquanto, as dificuldades de manutenção, os riscos que advém da cadeia de oferta e os ainda equipamentos dispendiosos (Jenkins, 2010).

Aspetos como a circunstância de a biomassa ser uma fonte renovável de energia, aliado ao facto das suas características de emissões abordadas acima, fazem com que em muitos países existam medidas de incentivo à sua utilização, como por exemplo incentivos financeiros a produção de eletricidade a partir de biomassa. Um estudo realizado no Salzburger Institute for Urbanization and Housing, refere que em média uma família ao trocar o seu aquecimento utilizando petróleo ou seus derivados por péletes, pouparia cerca de dez toneladas de dióxido de carbono por ano (Jenkins, 2010).

Conclui-se então que o mercado dos péletes é um mercado em evolução, bastante competitivo, e que apresenta inúmeras vantagens quando comparado com tecnologias concorrentes (Jenkins, 2010).

2.6 Espécies estudadas

As espécies alvo do presente estudo foram a videira (*Vitis vinífera*), o kiwi (*Actinidia deliciosa*) e o sabiá (*Mimosa caesalpineaeefolia*).

Tanto a videira como o kiwi são espécies bastante comuns em Portugal. Dados de 2015 referiam que Portugal possuía a quarta maior área de vinha da Europa (aproximadamente 199 mil hectares), e ainda de acordo com dados do Eurostat, Portugal possui perto de 174 mil hectares de vinha com denominação protegida ou de indicação geográfica protegida, o que corresponde a cerca de 88% do total da vinha cultivada. Estes dados revelam-se animadores, pois o país possui uma cultura bastante enraizada relativamente a esta espécie, e o seu crescimento prevê-se contínuo (Negócios, 2017).



Figura 2.3 - Podas de videira.

No caso do kiwi, Figura 2.4, dados indicam que a produção está a crescer em Portugal. Dados de 2017 apontam para mais de 2800 hectares dedicados ao cultivo da espécie. A Península Ibérica, por seu lado encontra-se na sexta posição do ranking dos maiores produtores mundiais de kiwi (Jardineria ON, 2017).



Figura 2.4 - Poda de kiwi.

O presente estudo revela-se bastante importante, pois pode haver um grande interesse em aproveitar os subprodutos resultantes dos ramos cortados por exemplo após a altura das podas, para fabrico de péletes ou briquetes. Nesse caso é muito importante conhecer os parâmetros cinéticos das espécies, pois os respetivos resíduos podem ser aproveitados para fins energéticos.

A árvore de sabiá, Figura 2.5, também conhecida por sansão-do-campo, unha-de-gato ou cerca-viva é uma árvore de pequeno porte do bioma da Caatinga, no Brasil.



Figura 2.5 - Árvore de sabiá (Proj. Verde 2015).

Trata-se de uma árvore amplamente cultivada para produção de madeira, e como apresenta um comportamento bastante tolerante à luz direta do sol e um rápido crescimento apresenta-se como uma planta ideal para a reflorestação em zonas verdes e é bastante utilizada como cerca viva devido à sua robustez e espinhos, visíveis na Figura 2.6, daí a sua vulgaridade naquela região do Brasil. Uma das suas mais interessantes características é o facto de ser uma planta leguminosa.



Figura 2.6 - Espinhos da árvore de sabiá (Proj. Verde 2015).

A adubação e rotação de culturas são práticas agrícolas com benefícios comprovados e muito utilizadas, que consistem na utilização de espécies por exemplo leguminosas, que pelas suas características podem trazer benefícios aos terrenos e às plantas em rotação. Devido ao facto de as leguminosas conseguirem a fixação biológica de azoto atmosférico, pois as suas raízes contêm bactérias que fixam o azoto atmosférico, as leguminosas substituem total ou parcialmente a adubação nitrogenada através de adubos químicos.

A adubação natural possui inúmeros benefícios tais como (Castillo, 2016):

- Proteção dos solos da radiação solar e outros agentes;
- Possibilidade de melhorar taxa de retenção de água nos solos através das raízes das plantas utilizadas;
- Eliminação de inúmeras espécies parasitas;
- Incorporação de azoto nos terrenos (tal como abordado anteriormente);
- Possível utilização das espécies como biomassa;
- Aumento da matéria orgânica nos solos.

Devido ao facto de ser uma planta leguminosa o sabiá fornece um elevado teor proteico aos terrenos em que se encontra.

Tal como a videira e o kiwi pela sua abundância em Portugal, a árvore de Sabiá pelos seus benefícios para os solos e relativa abundância no Brasil é uma cultura que justifica o estudo da qual é alvo neste trabalho.

3 Leito fluidizado

3.1 Considerações gerais

Tem-se assistido a uma melhoria e diversificação constante dos processos de combustão, pois cada processo apresenta características que o distinguem dos demais a nível da eficiência, custo para a indústria ou poluição. A fluidização é uma técnica que consiste no escoamento de um fluido através de um leito de partículas sólidas em suspensão nesse fluido. O fluido, que pode ser líquido ou gasoso, promove a agitação das partículas em suspensão impedindo a existência de grandes variações de temperatura, de regiões estagnadas ou pontos muito ativos no leito, o que confere um maior contacto entre o sólido e o fluido, contribuindo assim para a transferência de calor e massa (Kunii *et al.*, 1991).

A queima em leito fluidizado é uma metodologia utilizada para a queima de combustíveis muito heterogêneos nas suas características, e apresenta as emissões de poluentes em níveis considerados aceitáveis, daí que seja um processo bastante comum (Kunii *et al.*, 1991).

A nível industrial podemos agrupar as técnicas de combustão de combustíveis sólidos em três grupos diferentes:

- Leito fixo;
- Sólidos circulantes;
- Leito fluidizado (borbulhante ou circulante).

A velocidade mínima a que ocorre um processo de combustão em leito fluidizado é denominada velocidade mínima de fluidização. Este importante parâmetro representa o valor mínimo de velocidade possível a que a passagem ascendente do fluido através do leito de partículas sólidas inertes promove a sua separação e sustentação. Abaixo desta velocidade, o leito não fluidiza, e no caso de a velocidade ser muito superior a esta, os sólidos serão arrastados para o exterior da instalação.

Para o cálculo da velocidade mínima de fluidização é necessário o conhecimento de parâmetros, entre os quais:

- Fração de vazios no leito considerando o estado de fluidização insipiente, ε_{mf} ;
- Viscosidade dinâmica do gás de fluidização, μ ;
- Aceleração da gravidade, g ;
- A massa volúmica do gás de fluidização, ρ_g ;
- A massa volúmica das partículas do leito, ρ_p ;
- O diâmetro das partículas do leito, d_p ;
- A esfericidade das partículas do leito, que assumem valor entre 0 e 1, Φ_s .

Podendo ser utilizada então a equação 3.1 (Kunii *et al.*, 1991):

$$U_{mf} = \frac{(d_p)^2 (\rho_p - \rho_g) g \epsilon_{mf}^3 \Phi S^2}{150 \mu (1 - \epsilon_{mf})} \quad (3.1)$$

Para o cálculo da massa específica utiliza-se a equação dos gases perfeitos e para o cálculo da viscosidade do ar de fluidização é utilizada a equação da lei da potência de White:

$$\mu = 4,092 \times 10^{-7} T^{0,666} \quad (3.2)$$

Tendo em conta que deste modo se calcula a velocidade mínima de fluidização de forma teórica, optou-se por uma obtenção prática da mesma, explicada no decorrer da dissertação.

A diferença entre a velocidade superficial do ar de fluidização U e a velocidade mínima de fluidização U_{mf} caracteriza o regime de funcionamento do reator. O leito fluidizado borbulhante foi o método utilizado no presente trabalho. O conceito borbulhante deriva do facto de parte do caudal de ar atravessar o leito sob a forma de bolhas. O combustível a queimar é fornecido ao interior do leito, sendo rapidamente aquecido até à temperatura existente no meio, o que provoca a sua rápida desvolatilização.

O estudo da evolução da queima em leito fluidizado pode ser dividido em várias etapas, análise da composição dos gases de combustão e da variação do peso da partícula no decorrer do tempo do ensaio, análise da taxa de regressão na superfície das partículas e obtenção do tempo total de queima (Moreira, 2007).

O caso da queima de carvão em leito fluidizado pode ser estudado através de queima de cargas individuais ou queima de cargas em contínuo. Geralmente, a queima de carvão em leito fluidizado é realizada em leitos de um material como areia ou cinzas, no caso de estudo foi utilizada areia de sílica para o estudo de cargas de carvão individuais.

A sequência de estudo é normalmente ter um leito de material inerte de pequenas dimensões a uma determinada temperatura constante, fluidizado com ar. A partir do momento em que a temperatura do leito estabiliza no valor pretendido são lançadas as cargas a estudar e procede-se à análise da evolução dos parâmetros de queima.

3.2 Considerações e teorias sobre combustão em leito fluidizado

São várias as teorias que abordam a combustão em leito fluidizado, e entre elas tem havido alguma discrepância no que se refere aos mecanismos da reação de queima em leito fluidizado. Seguidamente serão abordadas algumas considerações e teorias em que os autores assumem determinados pressupostos para caracterizar a queima em leito fluidizado.

Avedesian e Davidson (1973) defendem que os efeitos cinéticos se podem ignorar e consideram a seguinte reação da partícula com o exterior:



Os autores consideravam que o CO, resultado da reação anterior, se afastaria da partícula e iria reagir com O₂. O CO₂ resultante ao atingir a partícula irá reagir novamente e será reduzido a CO e irá novamente para o exterior onde reage com O₂. Vários autores estudaram e contestaram as afirmações anteriores, entre eles Campbell e Davidson (1975) ou Basu *et al.* (1975). Segundo Basu *et al.* (1975) a redução do dióxido de carbono não ocorre à superfície

da partícula. Os autores consideraram que à superfície da partícula chega oxigénio que reage com carbono. Desta reação à superfície da partícula, terá origem CO e CO₂.

Campbell e Davidson (1975) assumem o modelo de Avedesian e Davidson (1973), e têm como base de estudo a teoria da fluidização em duas fases. Através das considerações que fazem descrevem o processo de transferência do oxigénio para a fase densa, e da fase densa para a partícula. O oxigénio na fase densa encontra a superfície da partícula por difusão.

De referir que Campbell e Davidson (1975) embora assumam pressupostos defendidos por Avedesian e Davidson (1973), modificaram o modelo dos mesmos de modo a ser aplicado a concentrações finitas de CO₂ na fase densa.

Pinho (1984) assume a reação:



De acordo com os autores, a equação 3.4 mostra a reação que ocorre entre C e O₂ à superfície da partícula de carbono. O CO resultante poderá queimar logo após a sua formação e formar CO₂ na superfície da partícula ou a queima de CO irá ocorrer na fase gasosa longe da partícula dependendo do tamanho das mesmas.

Em suma pode-se afirmar que a queima de uma partícula de carvão depende da difusão de oxigénio do leito para a superfície exterior da partícula, seguindo-se então a reação do oxigénio com o carbono na superfície da dita partícula.

3.3 Resistência global de combustão através do modelo de fluidização em duas fases

O leito fluidizado pode ser dividido em duas fases distintas, fase densa e fase de bolhas (Davidson e Harrison, 1963). Para a obtenção da resistência global terá de ser considerada a sequência da transferência de massa de O₂ das bolhas para a fase densa, e seguidamente, da fase densa para a superfície da partícula.

Pode-se referir que a queima de partículas de carbono em leito fluidizado é controlada por dois processos difusivos, segundo Avedesian e Davidson (1973), entre outros autores, sendo o primeiro a transferência de oxigénio das bolhas de gás para a fase densa e o segundo a difusão de oxigénio da fase densa até à superfície das partículas a queimar. Para além destas resistências existe ainda a resistência cinética correspondente à reação química em fase heterogénea que ocorre à superfície da partícula entre o carbono e o oxigénio.

As suposições consideradas na fase densa são assumidas por vários autores com relevância pelos estudos na área. É assumida também que a concentração de oxigénio é a mesma em todos os pontos da fase densa, embora a concentração do reagente O₂ nas bolhas varie com a altura destas no leito. Para efeitos de cálculo considera-se porém que uma concentração do O₂ constante nas bolhas e correspondente à meia altura do leito (Moreira, 2007).

O procedimento experimental seguido para a determinação da resistência global de reação foi seguido em vários estudos, como por Moreira (2007), e pode ser encontrado no Anexo A do presente trabalho.

A equação 3.5 permite obter o valor da resistência global de combustão:

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{kc} + \frac{d}{D_G} \quad (3.5)$$

A equação 3.6 permite obter o valor da resistência global partindo dos dados experimentais.

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2m_c}{\rho_c d_i^3 A_t U k'} \quad (3.6)$$

4 Instalação experimental

O estudo foi realizado recorrendo a uma instalação de leito fluidizado à escala laboratorial, tal como se pode observar na Figura 4.1.



Figura 4.1 - Instalação de queima em leito fluidizado usada no presente estudo.

A instalação apresentada já se encontrava montada no Laboratório de Combustão no INEGI. Nesta instalação já foram realizados diversos estudos de queima, com várias espécies de biomassa e para diferentes condições operatórias.

4.1 Esquema de princípio

A Figura 4.2 mostra um esquema de princípio da instalação laboratorial utilizada. A instalação consta de um reator em leito fluidizado (*LF*), isolado termicamente com lã de rocha (*IS*), que era aquecido por efeito de joule através de uma resistência (*R*) com uma potência de 4,2 kW. A alimentação elétrica da resistência era controlada através de um controlador de temperatura (*CT*) do tipo *ON/OFF*. Conhecida a temperatura do leito, medida por um termopar do tipo K, o controlador procedia ao controlo da alimentação elétrica à resistência. Um segundo termopar do tipo K dava a leitura do leito para o sistema de aquisição de dados (*Placa de Aquisição 1*), instalado num computador.

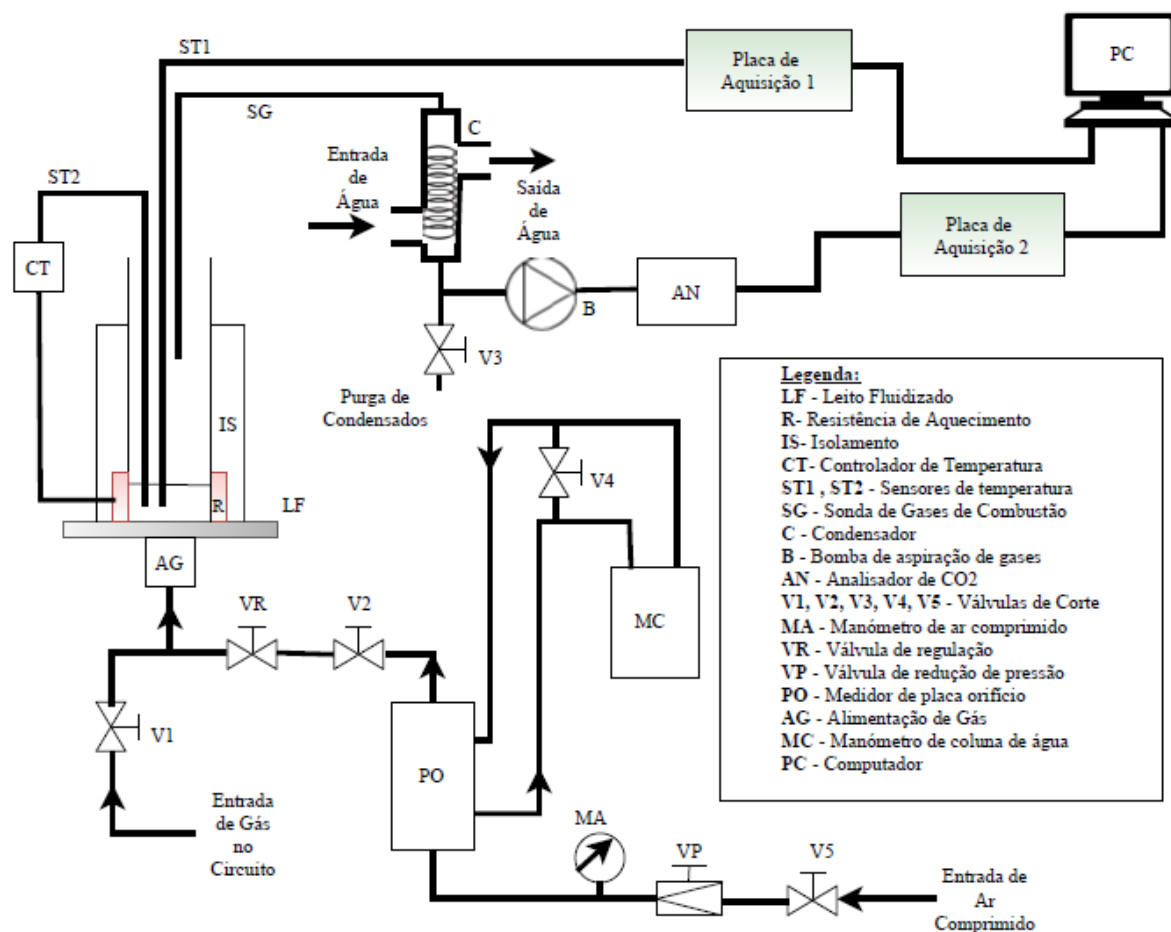


Figura 4.2 - Esquema de princípio da instalação.

Para medir e controlar o caudal de alimentação da corrente gasosa ao leito, a instalação estava equipada com um medidor de caudal de placa orifício (PO), o qual se encontrava conectado a um manómetro de coluna de água de modo a medir a perda de carga no medidor de placa de orifício (MC) aquando do escoamento gasoso por esta.

A entrada de gás no circuito serviu para a etapa da pirólise, no período em que se utilizava apenas azoto para efetuar o procedimento.

Na zona de saída de gases existia uma sonda (SG), para a recolha de uma amostra destes, um condensador (C), uma bomba de aspiração de gases (B) e um analisador, o qual permitiu obter os dados de teor de CO₂ (AN). O analisador de CO₂ estava ligado ao sistema de aquisição de dados (Placa de Aquisição 2), que permitia a transmissão de dados para um computador no qual existia um programa de aquisição de dados (DasyLab), para posterior tratamento.

4.2 Caracterização dos principais componentes da instalação

Os componentes principais da instalação são seguidamente abordados com algum detalhe: o leito de inertes, o distribuidor, a tubeira convergente, a alimentação de gás, a resistência elétrica, os medidores termopar tipo K, o isolamento térmico, o controlador de temperatura, o analisador de dióxido de carbono, o condensador, a bomba de aspiração, o software instalado no computador e as placas de aquisição de dados.

4.2.1 Leito

A instalação possuía um leito de inertes, areia de sílica, Figura 4.5, para a realização da queima em que os parâmetros são definidos seguidamente. Os valores apresentados de cada parâmetro serão essenciais para o estudo e cálculos realizados posteriormente. A massa volúmica, ρ_p , foi obtida através da utilização de uma proveta graduada de 100 ml, tal como se pode observar na Figura 4.3, onde se introduziu um determinado volume de areia que posteriormente se pesou.

Valor obtido, 2990 kg/m³.



Figura 4.3 - Proveta graduada utilizada para a obtenção da massa volúmica da areia utilizada no leito.

O diâmetro médio, d_p , considerado foi de 283 μm , valor este que deriva da média dos diâmetros de dois peneiros sucessivos entre os quais se coletaram as partículas que constituíram o leito, 250 μm e 315 μm . A separação foi efetuada através de um crivo vibratório representado na Figura 4.4.



Figura 4.4 - Crivo vibratório.

A esfericidade \emptyset utilizada foi de 0,77, valor que segundo Kunii *et al.*, (1991) é o valor da média entre as partículas arenosas com superfície redonda e com saliências agudas. O valor de porosidade ϵ adotado foi de 0,52, valor para as condições mínimas de fluidização, também segundo Kunii *et al.*, (1991).



Figura 4.5 - Inertes utilizados no leito.

A altura do leito é calculada com base na porosidade média do leito, ε , na massa volúmica do leito borbulhante, ρ_b , na massa volúmica do ar, ρ , e na massa volúmica da areia do leito, ρ_p , e a equação que a define é (Kunii *et al.*, 1991):

$$\rho_b = \varepsilon\rho + \rho_p(1 - \varepsilon) \quad (4.1)$$

Como se disse atrás, a porosidade utilizada foi de 0,52, a massa volúmica do ar foi calculada através da expressão dos gases perfeitos, sendo o seu valor de $1,2 \text{ kg/m}^3$, tendo em conta a temperatura e pressão ambientes, e a massa volúmica da areia, como já se referiu antes, é de 2990 kg/m^3 .

Sendo o leito cilíndrico, a equação do seu volume V será:

$$V = h\pi r^2 \quad (4.2)$$

Para o raio do tubo r de 40,4 mm e uma altura de leito de areia h de 200 mm, fazendo a multiplicação do valor da massa volúmica do leito pelo volume da equação anterior obtém-se a massa de areia de sílica a colocar no leito de 1,47 kg.

4.2.2 Tubo, tubeira e distribuidor

Um tubo em aço refratário (de 500 mm de altura e 80,8 mm de diâmetro interno) servia de suporte ao leito fluidizado e na sua base encontrava-se um distribuidor. No topo do tubo refratário encontrava-se a tubeira que tinha como objetivo garantir uma boa mistura dos gases de queima à saída do leito para uma melhor reprodutibilidade nas leituras das concentrações de gases. O material que a constituía era latão. Na Figura 4.6 pode ser observado o tubo e a tubeira convergente no topo, na base encontra-se o distribuidor.



Figura 4.6 - Ilustração do tubo e da tubeira da instalação.

O distribuidor, instalado na base do leito, possuía 101 furos com diâmetro de 0,3 mm e espessura de 4 mm. Os mesmos possuíam diâmetro de 0,6 mm até 3 mm de profundidade e 0,3 mm de diâmetro no último milímetro de profundidade tendo em vista facilitar a execução de furos na placa em aço.

4.2.3 Alimentação gasosa

A alimentação do ar de fluidização foi efetuada na parte inferior da instalação, como se pode observar na Figura 4.7.



Figura 4.7 - Local de alimentação gasosa.

4.2.4 Resistência elétrica

Com o objetivo de aquecer o leito de partículas e atenuar as possíveis variações de temperatura do leito, foi utilizada uma resistência elétrica. A resistência encontrava-se instalada em espiral e inserida em peças de cerâmica refratária, sendo feita em fio *Kanthal A1* com diâmetro de 2 mm, e tinha uma potência na ordem dos 4,2 kW. Na Figura 4.8 observa-se a disposição da resistência no leito e os tijolos refratários que a suportam.

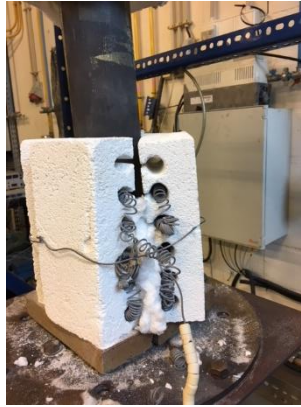


Figura 4.8 - Ilustração da resistência e da sua disposição na instalação.

O conjunto formado pela resistência elétrica e respetivos tijolos de suporte estava envolvido em manta cerâmica da marca *Kaowool*, Figura 4.9. Além de proporcionar um bom isolamento térmico esta manta servia de segurança para a resistência não se encontrar exposta e evitar risco de contacto com a mesma.



Figura 4.9 - Resistência de aquecimento envolvida pelo isolamento cerâmico, em aquecimento.

4.2.5 Sondas de temperatura

O controlo de temperatura era feito utilizando um termopar de tipo K que fornecia o sinal ao controlador, para que este pudesse estabilizar o valor da temperatura definida do leito através do controlo da resistência elétrica. Também era utilizado um termopar tipo K na aquisição de dados, para se obter um registo da evolução da temperatura do leito em função do tempo. Os termopares tipo K utilizados, representados na Figura 4.10, estavam revestidos exteriormente por uma manga de aço inoxidável de 3 mm de diâmetro externo.



Figura 4.10 - Sondas de temperatura utilizadas, termopar tipo K.

4.2.6 Isolamento térmico

O isolamento térmico em fibra de cerâmica utilizado era de marca *Kaowool*, e servia para envolver a resistência elétrica de aquecimento e o leito, e assim evitar possíveis perdas térmicas indesejadas. De referir que o isolamento, Figura 4.11, resistia a temperaturas até cerca de 1260°C.



Figura 4.11 - Leito isolado com a fibra de cerâmica *Kaowool*.

4.2.7 Controlador de temperatura

O controlador de temperatura (*ON/OFF*) da marca *Eurotherm*, modelo 2116, controlava a alimentação elétrica da resistência de modo a serem alcançados os valores de temperatura, medidos por um termopar tipo K, pretendidos para o leito. Na figura 4.12 pode ser observado o controlador utilizado.



Figura 4.12 - Controlador de temperatura do leito.

4.2.8 Analisador de CO₂

O analisador de CO₂ utilizado na experiência laboratorial, Figura 4.13, era um analisador por infravermelhos, da marca ADC, modelo *MGA-3000 Series Multi Gas Analyser*. De referir que no analisador era utilizado o composto Soda Lime, para que o CO não interferisse nas medições, e o gás analisado fosse apenas CO₂.



Figura 4.13 - Analisador de CO₂ ADC MGA-3000 Series Multi Gas Analyser.

4.2.9 Placas de aquisição de dados

Na Figura 4.14 apresentam-se as placas de aquisição de dados de leitura, sendo a primeira utilizada na aquisição dos valores oriundos do analisador de dióxido de carbono (*PCI-DAS16JR/16*) e a segunda os valores de temperatura (*PCI-DAS-TC*). Ambas as placas se encontravam a ler o sinal e fornecê-lo ao software de aquisição de dados utilizado (*DasyLab*).

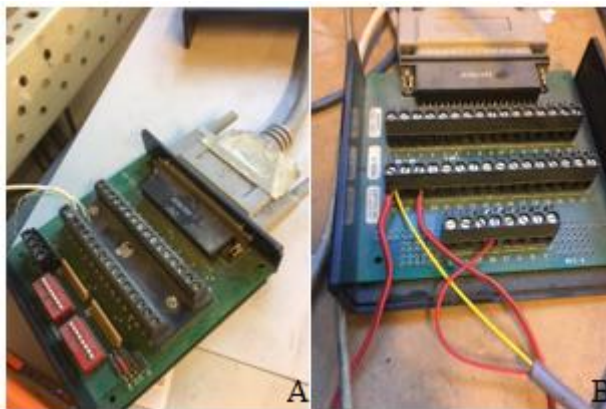


Figura 4.14 - Placas de aquisição de dados utilizadas, placa proveniente do analisador de CO₂ (A) e placa dos valores de temperatura (B).

4.2.10 Condensador e bomba de aspiração

No sistema de amostragem dos gases de combustão existe um condensador, Figura 4.15, cuja função é arrefecer a corrente de gases de combustão a ser enviada para o analisador de CO₂, conforme se indica no esquema de princípio, Figura 4.2. A água existente nos gases amostrados é então purgada e então estes gases são enviados para o analisador.



Figura 4.15 - Condensador (A) e bomba de aspiração (B) utilizados.

4.2.11 Software utilizado

O software utilizado na aquisição dos dados obtidos no estudo era o *DasyLab*. Neste programa foram definidas as placas de aquisição e através delas os parâmetros temperatura e dióxido de carbono eram obtidos e guardados de acordo com o tempo de amostragem pretendido. A Figura 4.16 apresenta a interface do software com o utilizador de acordo com o programa criado para o efeito.

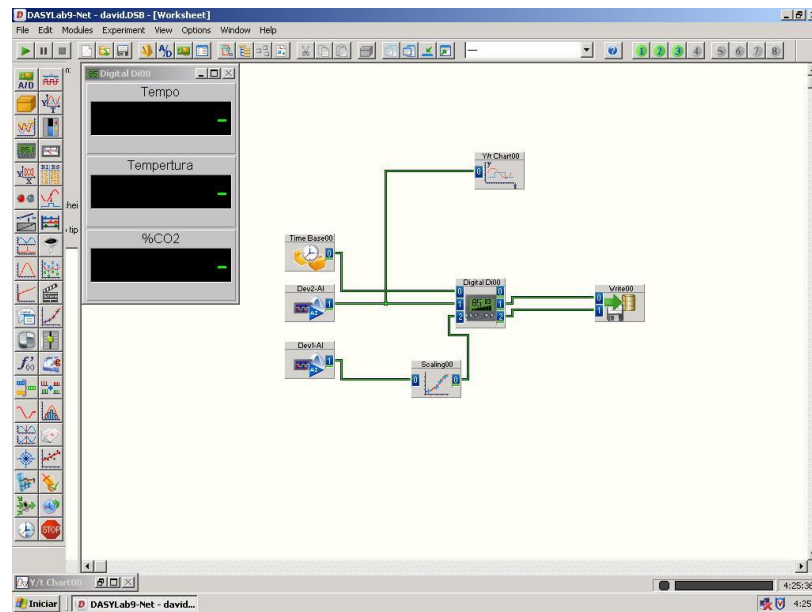


Figura 4.16 - Interface do programa de aquisição de dados *DasyLab*.

5 Procedimento experimental

O presente trabalho percorreu várias etapas. Inicialmente foi realizada uma pirólise da biomassa a estudar na instalação, para a obtenção de carvão. Após esta operação, o carvão foi devidamente caracterizado antes de ser queimado em leito fluidizado, para obtenção e análise dos parâmetros de estudo. Foi efetuada também a calibração da placa de orifício antes dos estudos de combustão, recorrendo-se ao método do deslocamento positivo. Todo o procedimento de calibração e o gráfico resultante encontra-se no Anexo B.

5.1 Pirólise

A pirólise pode ser definida como o processo térmico de conversão realizado na ausência de agente oxidante. O processo consiste na quebra de ligações de carbono e criação de ligações carbono oxigénio (van Loo et al., 2008). Durante o processo é normalmente observada a variação da temperatura no começo devido ao contacto das partículas com o local de queima, seguida de perda de humidade e libertação de matéria volátil das mesmas. No final da operação é obtido o material carbonoso pretendido (Pinho, 2011).

5.1.1 Procedimento

O esquema representativo da pirólise pode ser observado na Figura 5.1.

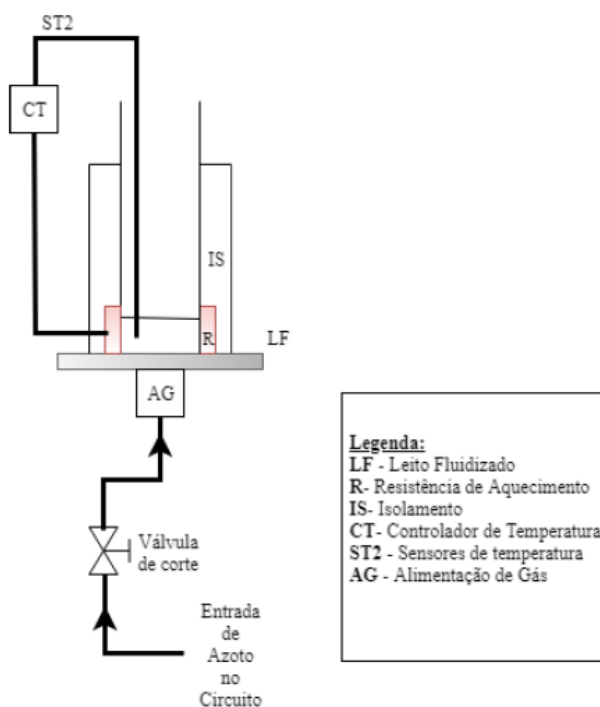


Figura 5.1 - Esquema de princípio da etapa da pirólise.

Para esta etapa da pirólise foi utilizada a instalação de queima em leito fluidizado sem a tubeira convergente, uma vez que a biomassa a pirolisar era colocada num copo metálico resistente à temperatura utilizada que possuía um diâmetro superior ao diâmetro do bocal da tubeira. Além disso nesta fase da pirólise não se fazia qualquer amostragem dos gases de escape do leito pelo que a tubeira não era necessária.

Depois de verificadas as ligações entre componentes e a resistência elétrica foi definido no controlador de temperatura o valor de 900°C. Através do termopar que estava no leito foi possível perceber a evolução da temperatura até o reator atingir a temperatura definida. Durante a fase de aquecimento do reator e ainda na ausência da biomassa a pirolisar, representada na Figura 5.2, a instalação era percorrida por ar.



Figura 5.2 - Fase de aquecimento do leito.

Após a temperatura do reator estabilizar ligava-se a alimentação de azoto com um caudal reduzido, sendo a válvula de alimentação de ar fechada, uma vez que o objetivo era pirolisar a biomassa apenas com azoto, por este ser um gás inerte. Seguidamente foi colocado o copo com biomassa no interior da instalação com a sonda de temperatura no seu interior e a parte superior foi vedada com um pouco de fibra cerâmica de modo a evitar a entrada de ar que pudesse dificultar o procedimento, ou até servir de comburente.

Após 15 minutos, o tempo determinado experimentalmente para que a pirólise ocorresse e não houvesse mais libertação de voláteis, o copo era retirado da instalação com cuidado e o carvão obtido era colocado num recipiente, Figura 5.3.



Figura 5.3 - Etapas da pirólise, colocação da carga no leito (A), remoção dos carvões (B), armazenamento (C) e resultado final (D).

O procedimento era novamente repetido logo que a temperatura no leito estabilizasse, até ser pirolisada toda a biomassa pretendida, e para as três biomassa lenhosas em questão.

5.1.2 Caracterização do carvão de cada espécie

De forma a obter os parâmetros que caracterizam as espécies de carvão obtidas, foram feitas análises químicas de amostras das espécies no CVR (Centro para a Valorização dos Resíduos) em Guimarães, e os resultados apresentam-se seguidamente.

5.1.3 Carvão de videira



Figura 5.4 - Carvão obtido dos péletes de videira.

Os resultados obtidos da análise do carvão de videira encontram-se representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados da análise de partículas de carvão de videira.

Parâmetros em Análise (Base Seca)	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105°C [% em massa]	EN 1860-2	0,5
Matéria Volátil a 900°C [% em massa]	EN 1860-2	24,4
Cinzas a 710°C [% em massa]	EN 1860-2	9,5
Carbono Fixo [% em massa]	Cálculo	66,1
Massa Volúmica [kg/m³]	Picnometria a mercúrio	789,7

5.1.4 Carvão de kiwi



Figura 5.5 - Carvão obtido dos péletes de kiwi.

Os resultados obtidos da análise do carvão de kiwi encontram-se representados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados da análise de partículas de carvão de kiwi.

Parâmetros em Análise (Base Seca)	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105°C [% em massa]	EN 1860-2	0,6
Matéria Volátil a 900°C [% em massa]	EN 1860-2	21
Cinzas a 710°C [%em massa]	EN 1860-2	11,9
Carbono Fixo [%em massa]	Cálculo	67,1
Massa Volúmica [kg/m³]	Picnometria a mercúrio	820,7

5.1.5 Carvão de sabiá



Figura 5.6 - Carvão obtido das podas de sabiá.

Os resultados obtidos da análise do carvão de Sabiá encontram-se representados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Resultados da análise de partículas de carvão de sabiá.

Parâmetros em Análise (Base Seca)	Métodos Analíticos	Resultados
Humidade a 105°C [% em massa]	EN 1860-2	1,9
Matéria Volátil a 900°C [% em massa]	EN 1860-2	21
Cinzas a 710°C [% em massa]	EN 1860-2	3,9
Carbono Fixo [% em massa]	Cálculo	75,1
Massa Volúmica [g/cm³]	Picnometria a mercúrio	385,2

5.2 Obtenção prática da velocidade mínima de fluidização

Para a obtenção dos valores de velocidade mais aproximados da realidade, em vez da utilização da equação teórica, apresentada anteriormente, que pressupunha vários parâmetros teóricos, a velocidade foi obtida de forma experimental. Foi usado na instalação um manómetro de coluna de água, que pode ser observado no lado esquerdo da Figura 5.7. Este manómetro estava ligado em tubo em aço inox com 4 mm de diâmetro interno que se introduzia no leito de areia. Tentou-se assim medir a pressão reinante na base do leito fluidizado, imediatamente acima do distribuidor. Reconhece-se que o procedimento era um pouco grosseiro, mas com a configuração existente para o reator em causa, não havia outra alternativa.



Figura 5.7 - Instalação do manómetro de coluna de água para leitura de pressões do leito.

Através da obtenção de medidas de pressão na base do leito em função do caudal de ar imposto, foi possível obter a velocidade mínima de fluidização, para as temperaturas de leito utilizadas no estudo.

Foram retirados vários pontos de pressão, para cada temperatura, variando o caudal de ar fornecido ao leito, para se poder perceber o início da fluidização. Os pontos obtidos permitiram então auferir os valores de velocidade mínima de fluidização, u_{mf} , tendo em conta a equação 5.1.

Partindo do caudal mássico imposto, da densidade do leito e da área do tubo refratário da instalação, cujo diâmetro é conhecido, é possível recorrer à expressão:

$$\dot{m} = u \rho_{\text{leito}} \frac{\pi d^2}{4} \quad (5.1)$$

A massa volúmica do leito foi obtida para as três temperaturas em consideração.

Tabela 5.4 - Valores dos parâmetros do leito a cada temperatura.

T [°C]	Área [m²]	μ_{mist} [Pa.s]	ρ [kg/m³]	Caudal mássico de ar [kg/h]	Caudal volúmico de ar [l/min]
750	5,13E-03	4,14E-05	0,34	0,524	7,27
820		4,32E-05	0,32	0,484	6,72
850		4,40E-05	0,31	0,484	6,72
900		4,53E-05	0,30	0,424	5,89

Os valores de velocidade mínima de fluidização obtidos estão indicados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Velocidades mínimas de fluidização.

Temperatura [°C]	750	820	850	900
Velocidade mínima de fluidização [mm/s]	54,91	54,16	52,35	51,01

Os valores da razão u/u_{mf} foram inicialmente considerados como sendo 1,5, valores que permitiram obter o valor de u , partindo de u_{mf} . Por questões de recalibração e reverificação, no final foram verificados os valores utilizados, e obteve-se a razão de 1,5, tal como considerado inicialmente para as temperaturas de 750, 820 e 900°C, e o valor de 1,6 para a temperatura de 850°C, que não apresenta qualquer influência ou alteração nos resultados obtidos.

5.3 Ensaios de queima de partículas

Na Figura 5.8 é apresentado o esquema de princípio da etapa dos ensaios de queima de partículas.

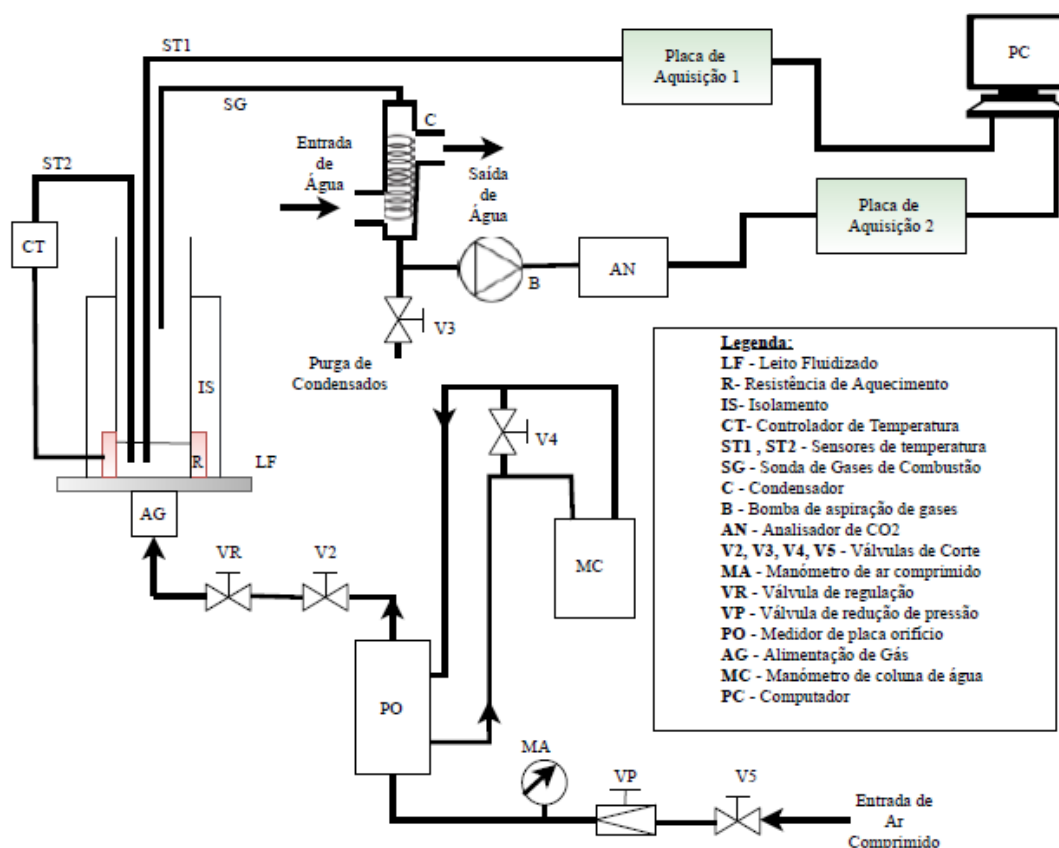
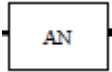

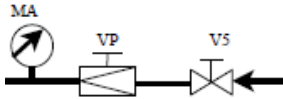





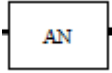


Figura 5.8 - Esquema de princípio da etapa de queima.

Os ensaios de queima de partículas foram realizados com os carvões obtidos da pirólise e tinham como objetivo o estudo da evolução do teor de CO₂ nos gases libertados.

Na Tabela 5.6 é possível analisar a sequência de operações realizada para os ensaios:

Tabela 5.6 - Sequência de operações de queima.

Etapa	Descrição	Representação
I	Ligar o analisador de CO ₂ .	
II	Abrir a válvula de equalização de pressões.	
III	Abrir o fornecimento de ar comprimido e regular a pressão a 1,8 bar relativos.	
IV	Fechar a válvula de equalização de pressões.	
V	Aplicar o desnível de pressão pretendido na válvula de regulação.	
VI	Selecionar a temperatura pretendida no controlador e aguardar que a mesma seja atingida.	
VII	Ligar a bomba de aspiração de gases.	
VIII	Ligar o computador e abrir o software para serem registados os resultados obtidos da queima de cada carga de carvão a analisar.	
IX	Finalizar com a calibração do analisador de CO ₂ .	

Seguindo este procedimento foi possível fazer a análise das amostras de carvão obtidas da pirólise, definindo as várias temperaturas de queima, impondo um certo caudal de ar em cada ensaio, como será apresentado no capítulo seguinte.

As amostras de cada carvão foram pesadas antes de cada ensaio recorrendo para tal a uma balança *Sartorius MA 30*, Figura 5.9.



Figura 5.9 - Balança utilizada - Sartorius MA 30.

Outro parâmetro importante calculado no final dos ensaios foi a temperatura das partículas que foi obtida segundo a equação 5.2, partindo do balanço energético a uma partícula de carbono. Foi necessário obter e utilizar a expressão uma vez que considerar que a temperatura das partículas é idêntica à temperatura do leito poderá acrescentar erros aos resultados cinéticos obtidos.

$$\dot{m}_c \Delta h' + \dot{m}_c c_p (T_p - T_b) \frac{\exp \left| \frac{-\dot{m}_c c_p}{2\pi d k_t} \right|}{1 - \exp \left| \frac{-\dot{m}_c c_p}{2\pi d k_t} \right|} + \varepsilon_p \pi d^2 \sigma (T_p^4 - T_b^4) = 0 \quad (5.2)$$

Nesta equação:

T_p é a temperatura da superfície da partícula;

T_b é a temperatura do leito;

ε_p é a emissividade de uma partícula de carbono;

σ é a constante conhecida de Stefan-Boltzman;

k_t é a condutibilidade térmica do ar que envolve a partícula;

d é o diâmetro da partícula de combustão;

$\Delta h' = 9211$ kJ/kg para 25°C, assumindo que não varia com a temperatura;

c_p é o calor específico a pressão constante do gás que envolve a partícula.

A taxa de queima da partícula poderá ser obtida através da seguinte expressão:

$$\dot{m}_c = 2M_c \pi d^2 K c_p \quad (5.3)$$

sendo que,

$1/K$ é a resistência global à combustão;

c_p é a concentração molar de O₂ na fase densa do leito.

Estes valores foram utilizados para obter os gráficos da correlação de Arrhenius, para cada um dos três carvões testados. Tal será conseguido à custa da análise de $\ln(kc)$ em função de $1/T$, como será visto no capítulo dos resultados.

Vários autores de estudos em leito fluidizado referem a importância da situação, bem como vários estudos que foram feitos não tendo em conta a mesma, tais como Moreira (2007) e Beça (2011).

6 Resultados dos ensaios

Os resultados dos ensaios realizados são apresentados seguidamente. Foram utilizadas várias amostras dos carvões das três espécies, sendo que o diâmetro médio das partículas constituintes obtido através da equação 6.1.

$$m = N\rho\pi\frac{d^3}{6} \quad (6.1)$$

Na equação 6.1 m representa a massa de carga utilizada, N o número de partículas constituintes da carga, ρ a massa volúmica aparente do carvão e d o diâmetro médio das amostras que constituíam a carga em consideração.

As temperaturas de ensaio foram 750, 820, 850 e 900 °C.

6.1 Parâmetros impostos

Tendo em conta a velocidade mínima de fluidização a cada temperatura, que se encontra representada na Tabela 6.1, foi possível obter o caudal de ar a impor na instalação para cada ensaio através da equação da reta obtida da calibração da placa de orifício.

Tabela 6.1 - Velocidade mínima de fluidização a cada temperatura.

Temperatura [°C]	u_{mf} [mm/s]	u [mm/s]
750	54,91	82,36
820	54,16	81,25
850	52,35	83,48
900	51,01	76,52

6.2 Dados dos ensaios

Todos os ensaios realizados e suas características são apresentados nas seguintes tabelas para cada uma das espécies.

Tendo em conta que os carvões obtidos apresentavam um tamanho elevado, não foi possível efetuar a separação por peneira. As partículas constituintes de uma carga foram escolhidas e pesadas individualmente por forma a que o seu tamanho fosse próximo. Daí se ter escolhido a obtenção de diâmetro equivalente através da equação 6.1. Uma vez que os tamanhos nunca são perfeitamente uniformes, a metodologia utilizada poderá eventualmente levar a algum erro nos resultados finais, pelo que desde já seria importante no futuro

comparar os resultados que serão obtidos com os resultados de eventuais ensaios com cargas mais uniformes.

A Tabela 6.2 apresenta as características de todos os ensaios feitos, tendo em conta a massa inicial, em gramas, e o número de partículas da amostra, para se poder obter o respetivo diâmetro médio através da equação 6.1.

Tabela 6.2 - Características dos ensaios realizados.

Temp. [°C]	Videira			Sabiá			Kiwi		
	Massa [g]	N [-]	Diâmetro médio [mm]	Massa [g]	N [-]	Diâmetro médio [mm]	Massa [g]	N [-]	Diâmetro médio [mm]
750	2,022	10	7,88	2,031	14	8,96	2,016	21	6,07
	2,006	22	6,04	2,034	32	6,81	2,001	10	7,75
	3,004	13	8,24	2,005	31	6,84	2,074	9	8,12
	3,01	34	5,98	-	-	-	-	-	-
820	2,017	7	8,87	2,014	38	6,41	2,01	20	6,16
	2,014	15	6,87	2,001	35	6,57	2,028	10	7,79
	3,077	16	7,75	2,003	22	7,67	2,056	11	7,58
	3,001	13	8,23	-	-	-	-	-	-
850	2,035	9	8,18	2,031	31	6,87	2,001	17	6,49
	2,08	18	6,54	2,001	53	5,72	2,08	11	7,61
900	2,11	9	8,28	2,013	15	8,73	2,006	19	6,26
	2,054	19	6,39	2,004	34	6,64	2,061	10	7,83
	3,03	10	9,02	2,01	33	6,71	2,059	10	7,83
	3,022	31	6,18	-	-	-	-	-	-

6.3 Evolução da concentração volúmica de CO₂ ao longo do tempo de queima

Foi obtida a evolução da concentração volúmica de CO₂ na base seca em função do tempo de queima para as três espécies às temperaturas de teste consideradas. Os ensaios foram feitos com o cuidado de variar parâmetros como o número de amostras de cada espécie que influencia diretamente o diâmetro médio da amostra e irá ter consequências visíveis na variação da curva de CO₂ e no tempo de queima. Por simplificação não se apresentam todos os gráficos, é apresentado um dos casos em que é possível observar os ensaios de uma espécie, carvão de sabiá a 900°C, Figura 6.1, com a mesma massa, mas variando o número de partículas, o que efetivamente significa que ao maior número de partículas está associado um menor diâmetro médio. Foi ainda feito um terceiro ensaio, com condições semelhantes a um deles para se aferir os resultados e verificar a coesão dos mesmos. A coesão na evolução da curva do CO₂ ao longo do tempo verifica-se nas três espécies de carvão vegetal em estudo.

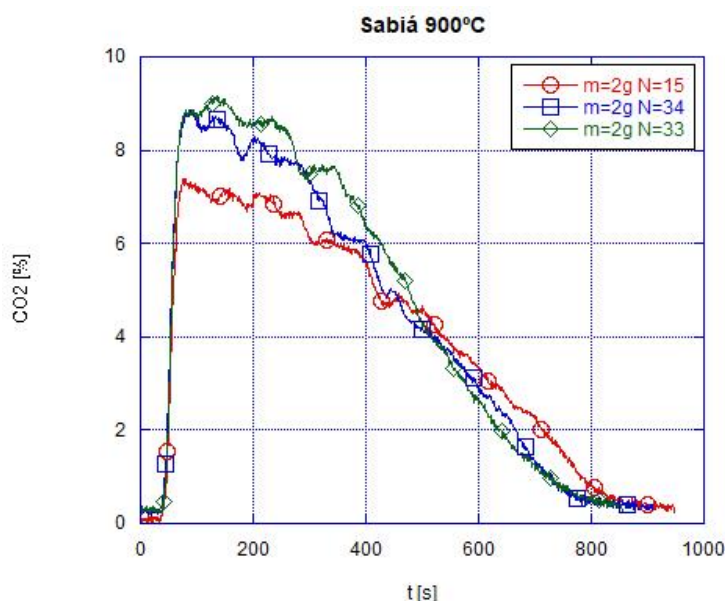


Figura 6.1 - Evolução da concentração de dióxido de carbono ao longo do tempo para sabiá a 900°C.

Como pode ser observado na Figura 6.1, os ensaios com “m=2g N=34” e “m=2g N=33” apresentam um comportamento muito semelhante ao longo do tempo, logo permitem verificar a coesão de dados, pois ambos apresentam características muito semelhantes.

Relativamente ao ensaio “m=2g N=15”, observa-se que como apresenta menos partículas, a sua curva de CO₂ ao contrário dos restantes apresenta um valor máximo menor. Menor número de partículas para uma mesma massa de carga significa que o diâmetro médio das partículas é mais elevado. Assim sendo a área da superfície de partículas disponível para a reação em fase heterogénea é menor, resultando daí uma menor taxa de queima que leva por sua vez a uma evolução temporal das emissões de CO₂ mais suave. O pico da curva do dióxido de carbono é inferior aos dois outros casos, na fase inicial da combustão, ao passo que na fase final da queima a curva do dióxido de carbono supera as curvas correspondentes às cargas de partículas menores. Estas inicialmente queimaram mais rapidamente, levando a

valores de CO₂ mais elevados nesses instantes, enquanto no final da queima os valores de CO₂ passaram a ser menores.

Com os dados obtidos da evolução da concentração volúmica de CO₂ em cada espécie é possível obter a taxa de recuperação de carbono, que se pode estimar através da equação 6.2.

$$m_{cf} = 12\dot{V}_{ar}\tilde{n} \int_0^{tf} vCO_2 dt \quad (6.2)$$

A taxa de variação de carbono observada para as três espécies estudadas apresenta valores a rondar os 80%. Estes valores são um parâmetro de análise que relaciona a massa de carbono libertada em cada ensaio com a massa de carbono inicial do ensaio.

6.4 Resistência global da reação

Com o registo de CO₂ obtido e representado nos gases de combustão é importante obter os dados de resistência à queima, $1/K$, que se representam em função do diâmetro da partícula, d , ao longo do tempo.

Tal como em estudos anteriores de Moreira (2007) e Beça (2011), por exemplo, foi considerado que a superfície das partículas é atingida por O₂, resultando o CO como o produto da reação de carbono com o O₂. A oxidação de CO irá acontecer na fase densa longe da partícula ou junto à superfície livre do leito.

Com os pressupostos assumidos em estudos anteriores (Moreira, 2007; Beça, 2011) a equação 6.3 define a resistência global à queima.

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} + \frac{d}{ShD_G} \quad (6.3)$$

A equação 6.3 define as duas vertentes de queima de partículas, cinética e difusiva, uma vez que os parâmetros que se podem obter das retas de queima permitem a obtenção do valor de Sh e k_c , como veremos seguidamente.

Os gráficos obtidos de resistência global em função do diâmetro permitem verificar a existência de uma curva em forma de “U”, Figura 6.2. Inicialmente é observada uma rápida diminuição de resistência que tem na sua origem a quebra e fragmentação das partículas no leito, assim como o aquecimento das partículas a queimar. O aumento no final tem como causa uma diminuição de partículas, quer porque vão sendo queimadas e assim desaparecem, quer porque atingindo menores tamanhos devido à combustão, são arrastadas para fora do leito pelo escoamento gasoso.

Na Figura 6.2 encontra-se representado o gráfico $1/K$ em função do diâmetro, d , para videira a 750°C, que serve como exemplo para representar o que já foi exposto anteriormente sobre a representação. De referir que os gráficos das outras espécies, nas quatro temperaturas seguem a mesma linha de tendência e podem ser encontrados no Anexo C.

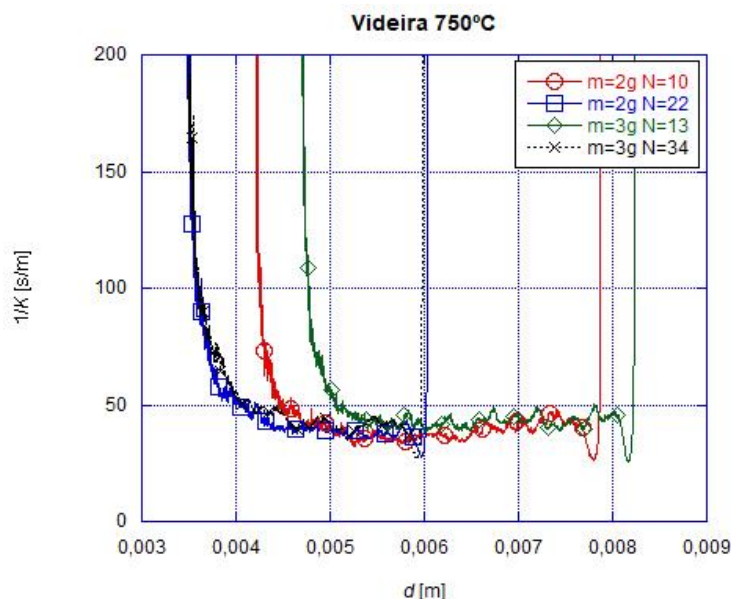


Figura 6.2 - Resistência de queima em função do diâmetro para videira a 750°C.

6.5 Obtenção de dados cinéticos

Através dos dados obtidos para as três espécies foi feita uma seleção de pontos de resistência à queima correspondentes a uma fase intermédia da combustão, eliminando-se assim os efeitos transitórios iniciais e finais da combustão. Escolheu-se assim a gama de 30 a 70% de taxa de recuperação de carbono para posterior tratamento dos resultados. Na Figura 6.3 apresenta-se a variação da resistência global em função da fração mássica de carbono consumida para um ensaio de videira a 750°C, e para o intervalo de recuperação do carbono já mencionado.

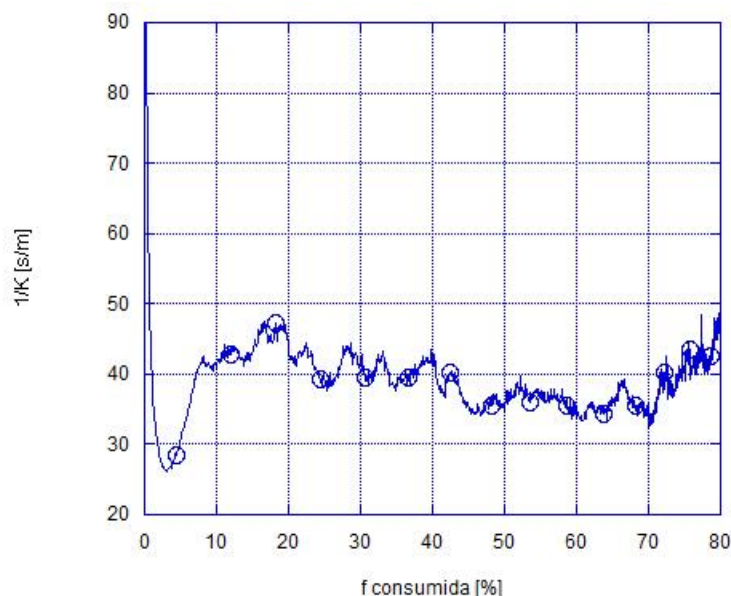


Figura 6.3 - Exemplo de representação de resistência de queima em função de fração queimada.

Com os dados selecionados foi então possível obter os parâmetros cinéticos de queima. Tal como observável nos gráficos da resistência $1/K$ em função do diâmetro d em determinado momento de queima, os valores escolhidos são referentes a uma zona de declive positivo ou nulo. Neste estudo, ao contrário do que já foi feito em vários estudos anteriores com outras

espécies, ao se utilizar uma gama de valores em vez de pontos em determinada fase de queima visa-se encontrar uma melhor estabilidade de resultados. Existem vários instantes da queima em que a resistência oscila demasiado, e os resultados poderiam ser afetados por essas oscilações. Ao se remeter o estudo para uma gama de valores, em vez de pontos fixos, usa-se um maior número de valores, melhorando por isso a coesão do estudo, bem como as aproximações feitas a regressões lineares, que são seguidamente apresentadas para cada caso, e irão permitir obter os dados relativos às resistências de queima.

A Figura 6.4 exemplifica o procedimento efetuado, onde é possível verificar a reta obtida para videira a 900°C. Por simplificação de análise, só se encontram representados 10% dos pontos em questão. É possível também observar a dispersão dos pontos através de quatro retas obtidas para ordenadas na origem 10 e 20% superiores e inferiores à reta que caracteriza o ensaio.

De referir que o procedimento foi seguido de igual modo para todas as outras espécies e temperaturas utilizadas.

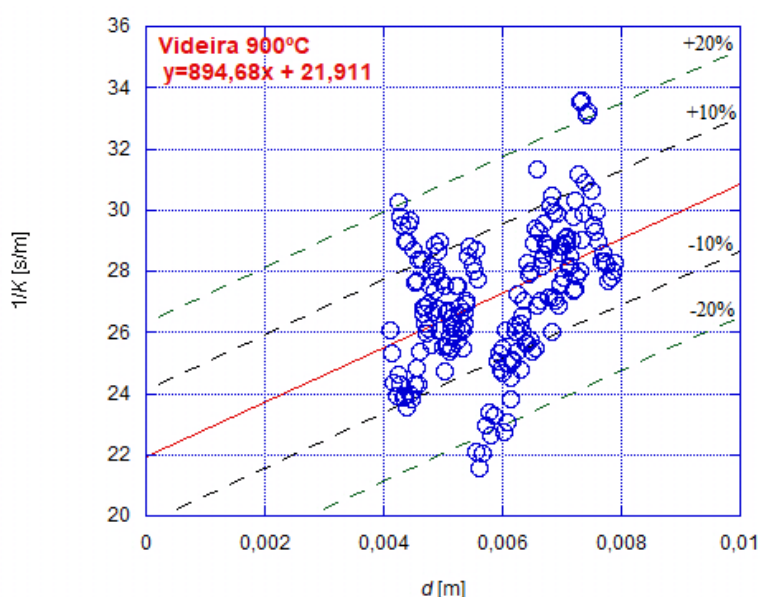


Figura 6.4 - Reta obtida para videira a 900°C com pontos de 30 a 70% de fração queimada.

A partir dos gráficos $1/K$ em função de d , para cada uma das espécies, na zona de 30 a 70% de fração queimada, é possível obter os dados que seguidamente se apresentam, para serem retirados os parâmetros da queima. A ordenada na origem permite obter o valor $2/kc$, resistência cinética, e o declive permite obter a resistência difusiva, d/ShD_G . Da parcela relativa à parte cinética tira-se então o kc e da parte relativa à difusão tira-se o Sh .

As Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5 apresentam os valores obtidos para cada espécie.

6.5.1 Videira

Tabela 6.3 - Valores Sh e kc obtidos das retas com os pontos de fração queimada de 30 a 70% para videira.

T [°C]	Fração queimada [%]	Equação da Reta		Sh	kc	$2/kc$	$1/ShDg$
		Declive	Ordenada na origem				
750	[30;70]	0	41,53	-	0,05	41,53	0
820		0	39,88	-	0,05	38,38	0
850		518,56	14,99	10,31	0,13	14,99	518,56
900		894,68	21,91	5,56	0,09	21,91	894,68

6.5.2 Sabiá

Tabela 6.4 - Valores Sh e kc obtidos das retas com os pontos de fração queimada de 30 a 70% para sabiá.

T [°C]	Fração queimada [%]	Equação da Reta		Sh	kc	$2/kc$	$1/ShDg$
		Declive	Ordenada na origem				
750	[30;70]	0	45,23	-	0,04	45,23	0
820		0	43,89	-	0,05	43,89	0
850		0	23,32	-	0,09	23,32	0
900		0	34,59	-	0,06	34,59	0

6.5.3 Kiwi

Tabela 6.5 - Valores Sh e kc obtidos das retas com os pontos de fração queimada de 30 a 70% para kiwi.

T [°C]	Fração queimada [%]	Equação da Reta		Sh	kc	$2/kc$	$1/ShDg$
		Declive	Ordenada na origem				
750	[30;70]	1424,5	26,92	4,36	0,07	26,92	1424,5
820		0	26,87	-	0,07	26,87	0
850		0	16,16	-	0,12	16,16	0
900		1397,1	12,27	3,56	0,16	12,27	1397,1

Os valores apresentados têm por base a reação anteriormente apresentada ($C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$) em que o carbono queima à superfície a CO, sendo que o CO é oxidado por dióxido de carbono longe das partículas.

Da análise imediata dos valores das tabelas, para cada uma das espécies, podemos de imediato concluir que o controlo das reações de queima é praticamente cinético, sendo a resistência difusiva muito baixa, ou nula em muitos casos.

6.6 Dados cinéticos com base na Equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius relaciona a constante cinética de uma reação com a temperatura. Esta metodologia de análise foi referida e utilizada também por autores como Moreira (2007) e Beça (2011) para obtenção e comparação de valores.

A equação 6.4 já tem logaritmos aplicados a cada um dos membros para se poder obter os parâmetros fator pré-exponencial e energia de ativação que serão obtidos para uma melhor análise e comparação de resultados.

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (6.4)$$

Com a reta obtida pode-se obter o valor da energia de ativação, E_a , e o fator pré-exponencial, A , com o declive e a ordenada na origem sucessivamente. Os outros parâmetros da equação são a temperatura absoluta da partícula, T , e a constante universal dos gases perfeitos, \bar{R} .

6.6.1 Correlações individuais

Na Tabela 6.6 encontram-se os valores dos pontos a utilizar para obter os gráficos de $\ln(kc)$ função de $1/T$.

Tabela 6.6 - Pontos utilizados para a obtenção dos gráficos $\ln(kc)$ em função de $1/T$.

Temperatura Do leito [°C]	Videira		Sabiá		Kiwi	
	$1/T$ [1/K]	$\ln(kc)$ *	$1/T$ [1/K]	$\ln(kc)$ *	$1/T$ [1/K]	$\ln(kc)$ *
750	9,45E-04	-3	9,52E-04	-3,22	9,42E-04	-2,66
820	8,91E-04	-3	8,99E-04	-3	8,85E-04	-2,66
850	8,54E-04	-2,04	8,66E-04	-2,41	8,52E-04	-2,12
900	8,34E-04	-2,41	8,41E-04	-2,81	8,29E-04	-1,83

*Sendo que kc tem unidade de m/s.

Com os pontos apresentados foi então possível obter as seguintes retas apresentadas na Figura 6.5 para videira, Figura 6.6 para sabiá e Figura 6.7 para kiwi:

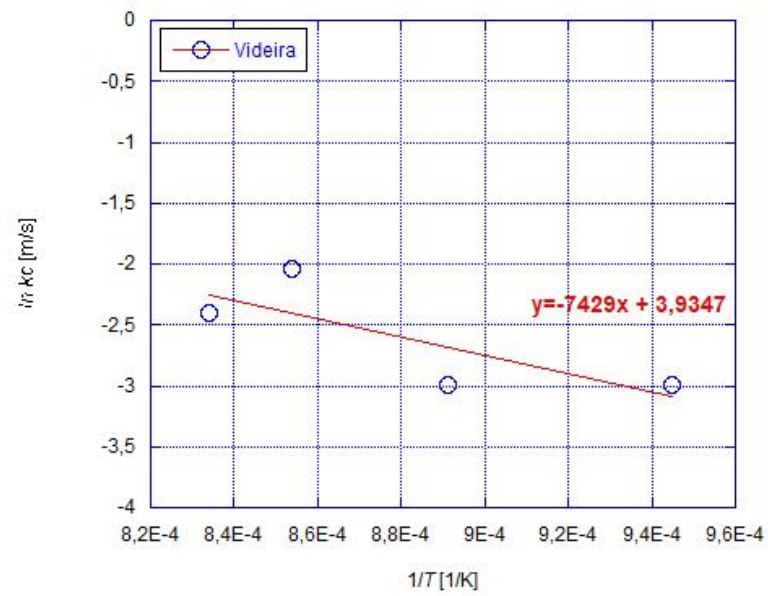


Figura 6.5 - Reta de ajuste para o carvão de videira.

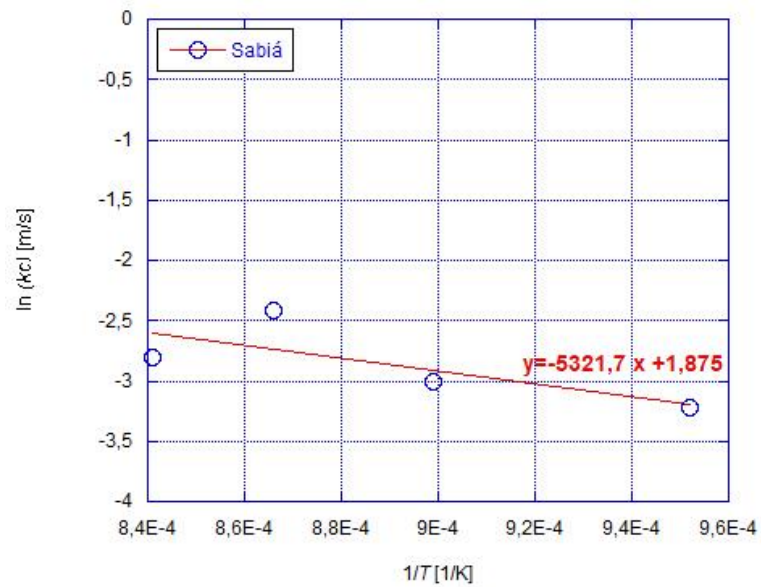


Figura 6.6 - Reta de ajuste para o carvão de sabiá.

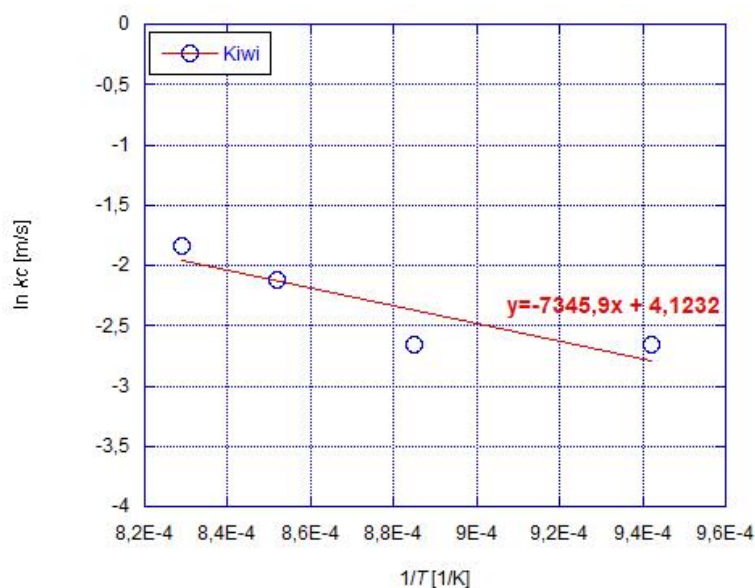


Figura 6.7 - Reta de ajuste para o carvão de kiwi.

Através dos gráficos obtidos foi então possível obter os valores de energia de ativação e do fator pré exponencial para cada espécie, apresentados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Valores do fator pré-exponencial e energia de ativação para as três espécies.

Espécie	A (m/s)	E_a (kJ/mol)
Videira	51,15	61,77
Sabiá	6,52	44,25
Kiwi	61,76	61,08

Por fim, é possível obter uma expressão para cada espécie, Tabela 6.8, tendo em conta novamente a equação de Arrhenius, que define a constante da taxa de reação em fase heterogénea, $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$, isto na suposição de que esta reação é de primeira ordem,

$$k_c = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.5)$$

Na equação anterior:

\bar{R} é a constante universal dos gases perfeitos;

E_a é a energia de ativação;

T é a temperatura da partícula;

A é o fator pré exponencial.

Tabela 6.8 - Correlações obtidas para cada espécie.

Espécie	f [%]	Correlação de Arrhenius
Videira	30-70	$kc = 51,15e^{\frac{-61,77}{RT}}$
Sabiá		$kc = 6,52e^{\frac{-44,25}{RT}}$
Kiwi		$kc = 61,76e^{\frac{-61,08}{RT}}$

Como se constata da Tabela 6.8, as energias de ativação das três espécies são baixas, quando comparadas com os valores obtidos em outros estudos, tais como Beça (2011) e Moreira (2007). Porém, sendo a energia de ativação a energia necessária para que a combustão se inicie, poder-se-ia pensar que as taxas da reação destes carvões seriam elevadas. Contudo, como se constata igualmente da Tabela 6.8, os fatores pré-exponenciais são igualmente muito baixos e afetam as taxas das reações no sentido de as tornar mais baixas. O peso da influência dos baixos fatores pré-exponenciais, ao reduzirem as taxas da reação, é superior ao efeito acelerador da reação, propiciado pelas energias de ativação mais baixas. O resultado final são taxas de queima mais reduzidas e consequentemente um controlo cinético das combustões destes carvões vegetais agora testados.

A baixa reatividade dos carvões de videira e de kiwi compreende-se devido aos altos teores de cinzas das biomassas originais resultado igualmente em carvões com altos teores de inertes. Se bem que por vezes nos inertes possam existir elementos ou compostos químicos com efeitos catalíticos que possam acelerar a combustão (Pereira, 2012), no caso presente constata-se que estes altos teores em inertes significam na prática menores choques. Já quanto ao sabiá, ficam algumas dúvidas se tal biomassa lenhosa será assim tão pouco reativa, o seu teor de cinzas é manifestamente inferior ao dos outros dois carvões, pelo que se recomenda a realização de mais ensaios experimentais, em trabalhos futuros.

6.6.2 Correlação geral para os três carvões vegetais

Com os resultados obtidos para os três carvões vegetais foi também encontrada uma correlação geral de Arrhenius aplicável a esses três carvões. Esta análise é muito subjetiva, uma vez que se aplica a três carvões vegetais provenientes de dois agro-sistemas muito distintos, a região norte da Península Ibérica, no caso da vide e do kiwi, e o Nordeste Brasileiro no caso do sabiá.

Na Figura 6.8 apresenta-se o resultado desta análise.

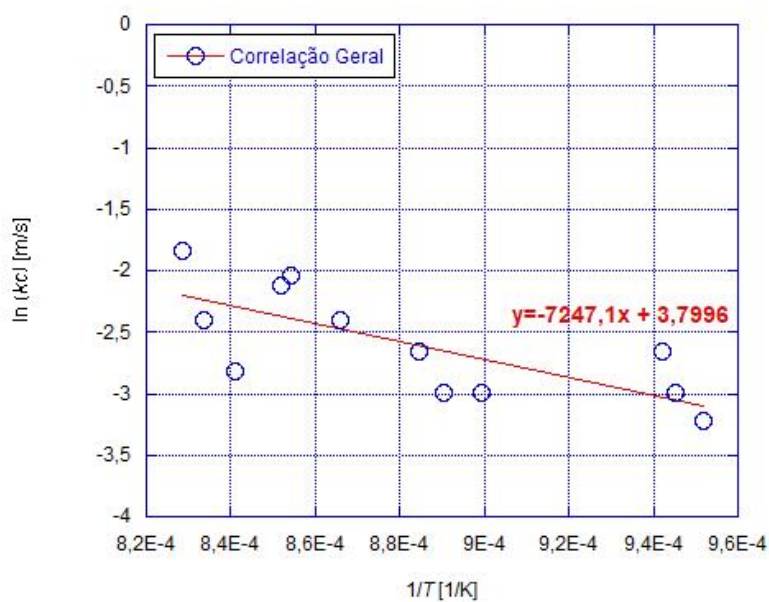


Figura 6.8 - Reta de ajuste para a obtenção da correlação geral das três espécies.

Através da expressão obtida foi então possível obter os valores de energia de ativação e do fator pré exponencial, apresentados na Tabela 6.9:

Tabela 6.9 - Dados da correlação geral.

Espécie	A (m/s)	E_a (kJ/mol)
Geral	44,68	60,26

Os valores que se obtiveram apresentam-se como valores intermédios tendo em conta o peso que cada uma das espécies tinha em cada parâmetro. Será de todo o interesse aprofundar esta metodologia no futuro, uma vez que poderá apresentar uma fulcral importância em espécies híbridadas por exemplo.

7 Conclusões

Recorrendo a uma instalação experimental existente no INEGI foram estudadas as queimas de carvões vegetais de três espécies em leito fluidizado, videira, kiwi e sabiá. As duas primeiras biomassas eram resultantes de resíduos de podas obtidas no projeto INTERREG Biomassa AP no qual o INEGI participa. Já quanto ao sabiá, recorreu-se amostras de pequenos ramos ou troncos.

Foi analisada e verificada toda a instalação existente no Laboratório de Combustão do INEGI e que estava parada há vários anos. Foi necessário proceder à calibração da placa de orifício e dimensionar uma nova resistência de aquecimento. Posteriormente foi efetuada a pirólise das três espécies, por cargas, em leito fixo, estando este alimentado com uma corrente de azoto.

O leito fluidizado era formado por areia de sílica com um diâmetro médio de 283 μm e uma altura de 200 mm. A obtenção da velocidade mínima de fluidização foi realizada de forma prática, uma vez que se introduziu na instalação um manómetro de coluna de água, que consoante a temperatura e caudal imposto, fornecia a informação da pressão do leito. Com os valores experimentais obtidos para a perda de carga no leito, obtiveram-se os seguintes valores para a velocidade superficial mínima de fluidização, 54,91, 54,16, 52,35 e 51,01 mm/s, respetivamente para as seguintes temperaturas do leito 750, 820, 850 e 900°C.

Como já referido, ensaios de queima dos carvões obtidos foram realizados para quatro temperaturas do leito, e para razões de u/u_{mf} de 1,5 para todas as temperaturas de oito testadas, exceto para a temperatura de leito de 850°C, para a qual se usou uma razão u/u_{mf} de 1,6.

Como as partículas de carvão obtidas eram demasiado grandes e simultaneamente frágeis para poderem ser submetidas a separação através de peneiros, o cálculo do diâmetro médio de cada carga testada, foi efetuado tendo em conta o número de partículas desta. A massa utilizada em cada ensaio foi de 2 gramas para todas as espécies, exceto no caso da videira em que alguns ensaios foram efetuados com cargas de 3gramas.

Com os dados obtidos, evolução da concentração do dióxido de carbono na corrente gasosa de escape do leito, em função do tempo, determinou-se a resistência global da queima $1/K$ em função do diâmetro das partículas carbonosas ao longo da queima. Para posterior tratamento e obtenção de dados cinéticos e difusivos usaram-se apenas os valores desta evolução de queima $1/K$ em função do diâmetro na gama de 30 a 70% de fração de carbono queimada, descartando-se assim efeitos transitórios que ocorrem no início e no fim da queima de carga testada.

Os dados obtidos permitiram concluir que o controlo das reações das três espécies é predominantemente cinético, e, foi possível obter os valores que dizem respeito à cinética da reação, em fase heterogénea, ou seja, referente à reação $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$.

Para cada carvão vegetal obteve-se a respetiva correlação de Arrhenius:

- Videira

$$kc = 51,15e^{\frac{-61,77}{RT}} \quad (7.1)$$

- Sabiá

$$kc = 6,52e^{\frac{-44,25}{RT}} \quad (7.2)$$

- Kiwi

$$kc = 61,76e^{\frac{-61,08}{RT}} \quad (7.3)$$

Como abordado no capítulo anterior, as energias de ativação das espécies são baixas, comparando com valores obtidos em estudos anteriores. A energia de ativação, sendo a energia necessária para que a combustão de determinada espécie inicie, embora apresente um valor reduzido, quando se consideram os valores do fator pré exponencial, verifica-se que os valores obtidos, uma vez que são baixos, permitem concluir que existem vários choques de partículas inertes, tais como cinzas existentes no seio das próprias partículas carbonosas, que dificultam o desenrolar da reação em fase heterogênea.

Foi também apresentada a correlação geral dos três ensaios, que permite avaliar as três espécies numa correlação só. Embora seja muito subjetiva, a análise da correlação geral pode permitir no futuro o estudo de espécies híbridas, por exemplo, através da análise individual dos vários componentes de cada espécie, condensando no final a informação numa expressão só, para ser eventualmente analisada a solução conjunta.

8 Sugestões para futuros trabalhos

Em futuros trabalhos de queima em leito fluidizado, seria importante fazer a análise de outras espécies, aumentando assim o número ainda reduzido de análises feitas pelo método. Para além de variar as espécies, seria também interessante estender o estudo das mesmas ou de algumas espécies estudadas no presente trabalho a fim de verificar a diferença de valores e condições obtidas, tendo em conta uma melhor separação das cargas para a obtenção de valores de diâmetro equivalente mais exatos. A utilização de kiwi ou videira sem ser através de péletes, para verificar o efeito de fazer a análise com péletes ou briquetes, por exemplo, seria bastante importante, uma vez que se poderia aferir dos possíveis efeitos da utilização sob essa forma para os ensaios.

Os resultados do carvão de sabiá merecem alguma reflexão e um futuro estudo mais aprofundado, visto que o teor de cinzas é comparativamente mais baixo que o dos outros carvões. Por outro lado, o estudo da fragmentação de partículas após a sua introdução no leito seria importante uma vez que pode afetar diretamente os resultados obtidos.

Por fim, seria também bastante interessante utilizar uma maior gama de valores de temperatura de leito e utilizar outros tipos de comburentes para além do ar, para verificar a influência de uma diferente percentagem de oxigénio.

Referências

- ADENE / INETI. (2001). *"Energias Renováveis em Portugal" - Relatório*. Lisboa.
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2018). *Relatório do Estado do Ambiente 2018*. Obtido em Outubro de 2018, de Agência Portuguesa do Ambiente: <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2018/REA2018.pdf>
- APREN. (6 de 2018). *Balanço da Produção de Eletricidade de Portugal Continental*. Obtido em Outubro de 2018, de <https://www.apren.pt/pt/energias-renovaveis/producao>
- Aresta, M., & Tommasi, I. (1997). *Carbon dioxide utilisation in the chemical industry*. Elsevier.
- Avedesian, M., & Davidson, J. (1973). *Combustion of Carbon Particles in a Fluidised Bed*. Trans. Inst. Chem. Engrs. 51-121.
- Basu, P., Broughton, J., & Elliott, D. (1975). *Combustion of single coal particle in*. Institute of Fuel Symposium Series, Artigo A.3.
- Beça, A. (2011). *Estudo prévio da queima de carvão de cortiça em leito fluidizado e obtenção de dados cinéticos*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto: Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica.
- BP. (6 de 2017). *BP Statistical Review of World Energy*. Obtido em Outubro de 2018, de BP: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>
- Campbell, E., & Davidson, J. (1975). *The combustion of coal in fluidised beds*. Institute of Fuel Symposium Series.
- Castillo. (2016). *3rlab-wordpress*. Obtido em Outubro de 2018, de <https://3rlab.wordpress.com/2016/04/26/os-beneficios-da-adubacao-verde-e-as-especies-recomendadas-para-melhor-funcionamento-do-sistema/>
- Davidson, J., & Harrison, D. (1963). *Fluidized Particles*. Cambridge University Press.
- DGEG. (2018). *Direção Geral de Energia e Geologia*. Obtido em Setembro de 2018, de <http://www.dgeg.gov.pt/>
- INEGI. (2011). *INEGI*. Obtido em Setembro de 2018, de <http://www.inegi.pt/inegi.asp?idm=1&idsubm=6&LN=>
- INETI, A. (2001). *"Energias Renováveis em Portugal" - Relatório Síntese*. Lisboa: INETI, ADENE.
- Jardineria ON. (2017). *Los kiwis*. Obtido em Outubro de 2018, de <https://www.jardineriaon.com/podar-los-kiwis.html>
- Jenkins, D. (2010). *Wood Pellet Heating Systems*. London, UK: Earthscan Publications.

- Kaltschmitt, M., Streicher, W., & Wiese, A. (2007). *Renewable Energy- Technology, Economics and Environment*. Springer.
- Kunii, D., Levenspiel, O., & Brenner, H. (1991). *Fluidization Engineering*. Boston: Butterworth-Heinemann.
- LUSA. (2018). Produção de renováveis excedeu consumo em Portugal pela primeira vez. *Público*.
- Moreira, N. (2007). *Caracterização da Combustão de Carvões em Leito Fluidizado*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto: Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica.
- Negócios. (2017). Portugal tem a quarta maior área de vinha da Europa. *Jornal de Negócios*.
- Obernberger, I., & Thek, G. (2010). *The Pellet Handbook*. London, UK: Earthscan Publications.
- Oka, S. (2003). *Fluidized Bed Combustion*. Marcel Dekker.
- Parlamento Europeu. (2009). DIRECTIVA 2009/28/CE. *Jornal Oficial da União Europeia*, Artigo 2º.
- Pereira, C. (2012). *Queima de Biomassa de Origem Nacional em Leito Fluidizado Borbulhante*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto: Tese de Doutoramento.
- Pinho, C. (2011). *COMBUSTÃO*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Pinho, C. M. (1984). *Combustão de coque em leito fluidizado: recolha de dados cinéticos à escala laboratorial*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Portal do Estado e Ambiente. (2018). *Relatório do Estado e Ambiente*. Obtido em Outubro de 2018, de <https://rea.apambiente.pt/content/energias-renov%C3%A1veis>
- Portal Energia - Energias Renováveis. (8 de 10 de 2015). *História e definições do protocolo de Quioto*. Obtido em Outubro de 2018, de <https://www.portal-energia.com/historia-e-definicoes-do-protocolo-quioto/>
- Proj. Verde. (6 de 10 de 2015). *SABIÁ – MIMOSA* . Obtido em Outubro de 2018, de <https://appverde.wordpress.com/2015/10/06/sabia-mimosa-caesalpiniifolia/>
- Rosillo-Calle, F., V. Bajay, S., & Rothman, H. (2000). *Industrial Uses of Biomass Energy*. London: CRC Press.
- Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). *Triglycerides based diesel fuels*. *Renewable & sustainable energy reviews*, pp. 111-132.
- van Loo, S., & Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. London, UK: Earthscan.

ANEXO A: Determinação da Resistência Global da Reação

A metodologia seguida para a determinação da constante da taxa de reação que a seguir se apresenta, foi seguida e aplicada por Moreira (2007), e assume que a temperatura da partícula, T_p , é constante ao longo da queima. É assumido ainda que o oxigénio reage na fase densa de acordo com uma taxa de reação de primeira ordem:

$$R_{O_2} = Kc_p \quad (A.1)$$

sendo R_{O_2} a taxa de consumo de oxigénio por unidade de volume da fase densa e c_p a concentração molar de oxigénio na fase densa.

A massa de carbono m_c de uma carga de carvão com massa m é dada pela multiplicação da massa por f_c , a fração mássica de carbono numa carga.

Sendo assim, considerando-se uma carga de massa m , o número de partículas de carvão a queimar é dado por:

$$N_c = \frac{6m_c}{\rho_c \pi d_i^3} \quad (A.2)$$

sendo d_i o diâmetro inicial das partículas de carvão.

A taxa de consumo de oxigénio, R_O , é dada por:

$$R_O = 2\pi d^2 K c_p \quad (A.3)$$

Onde K é a constante global da taxa de reação e d o diâmetro da partícula num determinado instante. Para uma carga de partículas, a taxa instantânea de consumo de carbono é $N_c R_O$, se o volume da fase densa for $H_{mf} A_i$ pode considerar-se que:

$$N_c R_O = k c_p H_{mf} A_i \quad (A.4)$$

sendo H_{mf} a altura do leito no regime de fluidização incipiente e A_i a área da secção reta do leito.

Com a mudança de variável $k' = k H_{mf} / U$, onde U é a velocidade de aproximação, obtém-se:

$$k' = \frac{12 d^2 K m_c}{\rho_c d_i^3 A_i U} \quad (A.5)$$

Modificando a equação anterior podemos então obter a resistência de queima, $1/K$:

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2m_c}{\rho_c d_i^3 A_i U k'} \quad (\text{A.7})$$

Da expressão de Davidson & Harrison (1963) retira-se o valor de k' :

$$\frac{C_H}{C_O} = \beta e^{-X} + \frac{(1 - \beta e^{-X})^2}{k' + 1 - \beta e^{-X}} \quad (\text{A.8})$$

sendo C_H a concentração molar de oxigénio à saída do leito ($=C_O - C_{CO_2}$, da estequiometria), C_O , por sua vez é a concentração molar de oxigénio à entrada do leito e $\beta = 1 - U_{mf}/U$. X é o número de vezes que uma bolha troca o seu volume aquando da sua ascensão no leito, e pode ser obtido de:

$$X = \frac{10H_{mf}}{d_{eb}(gd_{eb})^{1/2}} \left[U_{mf} + \frac{0,61\varepsilon_{mf}}{1 + \varepsilon_{mf}} D_G \left(\frac{g}{d_{eb}} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (\text{A.9})$$

sendo g a aceleração da gravidade, ε_{mf} é a porosidade da fase densa nas condições de fluidização incipiente, D_G é a difusibilidade do oxigénio no ar, e d_{eb} é o diâmetro equivalente das bolhas, que é obtido por:

$$d_{eb} = 0,54(U - U_{mf})^{0,4} (h + \sqrt[4]{A_O})^{0,8} / g^{0,2} \quad (\text{A.10})$$

em que h é a altura no leito acima do distribuidor e A_O representa a razão entre a área do distribuidor e o número de furos. No cálculo de X admite-se que as bolhas têm o diâmetro igual ao calculado para $h = H_{mf}/2$.

Para o cálculo do diâmetro d para um instante t_f da queima recorre-se à massa de carbono consumida até esse instante m_{cf} . O valor da massa de carbono consumida é obtido pela integração da curva de CO_2 à saída do leito entre o instante inicial de queima e o tempo t_f :

$$m_{cf} = 12\dot{V}_{ar}\tilde{n} \int_0^{t_f} v_{CO_2} dt \quad (\text{A.11})$$

onde v_{CO_2} é a fração molar de CO_2 nos gases queimados, \dot{V}_{ar} é o caudal volúmico de ar à pressão e temperatura ambiente e \tilde{n} é o número de moles de CO_2 por unidade de volume, que é $4,231 \times 10^{-2}$ kmol/m³ para qualquer gás perfeito à temperatura e pressão ambiente.

Este parâmetro revela-se muito importante no estudo pois permite, através das informações dos carvões a estudar, obter o valor da massa de carbono consumida, através da informação da variação do CO_2 em função do tempo da queima.

O diâmetro das partículas no instante t_f pode ser obtido admitindo que o número de partículas no leito é constante por:

$$d = \sqrt[3]{(d_i)^3 - \frac{6m_{cf}}{\pi\rho_c N_c}} \quad (\text{A.12})$$

Definindo fração queimada f num instante t_f por:

$$f = \frac{m_{cf}}{m_c} \quad (\text{A.13})$$

e substituindo N_c , pode obter-se o diâmetro das partículas em cada instante em função da fração queimada:

$$d = d_i(1 - f)^{1/3} \quad (\text{A.14})$$

O procedimento de obtenção de parâmetros descrito anteriormente foi aplicado por Moreira (2007), e permite obter o valor de resistência global $1/K$ a partir dos dados experimentais:

$$\frac{1}{K} = \frac{12d^2m_c}{\rho_c(d_i)^3A_tUk'} \quad (\text{A.15})$$

Sendo ainda possível obter o valor da resistência global de combustão (Moreira, 2007):

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k_c} + \frac{d}{ShD_G} \quad (\text{A.16})$$

A equação que define a resistência global de reação deriva da seguinte suposição:

$$\frac{1}{K} = \frac{\varphi}{k_c} + \frac{\varnothing d}{ShD_G} \quad (\text{A.17})$$

onde o valor de φ é 2 e o valor de \varnothing é 1.

Com a equação A.16 é então possível obter os dados para concluir sobre o controle cinético ou difusivo da queima através das parcelas correspondentes.

ANEXO B: Calibração da Placa de Orifício

Para a realização do trabalho foi necessário proceder á calibração da placa de orifício, utilizando para tal o método do deslocamento positivo.

Os valores dos parâmetros iniciais encontram-se na Tabela B.1.

Tabela B. 1- Parâmetros iniciais da calibração.

Parâmetro	Valor
Pressão ambiente	100,33 kPa
Temperatura ambiente	23,2 °C
Temperatura da água	21,8 °C
Pressão relativa de calibração definida	1,8 bar

Foram utilizados vários pontos de leitura, em que era imposta uma pressão, posteriormente lida num manómetro em U que se pode observar na Figura B.1. Depois de regulada a pressão era enchido um balde com a água que ia sendo substituída pelo ar no depósito, que seria pesado no final. O tempo de enchimento era também contabilizado e controlado por um cronómetro.



Figura B. 1 - Instalação com o manómetro utilizado para as leituras.

Como se pode observar na Figura B.2 foi ligado na instalação um depósito cheio de água, que se enchia com ar em cada calibração, e a quantidade de água perdida pelo depósito (que se relaciona com a quantidade de ar que entrava) era obtida posteriormente para os cálculos, tal como explicado anteriormente.



Figura B. 2 - Depósito de água utilizado.

Os vários ensaios foram efetuados para diversas medições de queda de pressão e os valores de cada ensaio que foram posteriormente tratados encontram-se representados na Tabela B.2.

Tabela B. 2 - Valores de cada ensaio para calibração.

Pressão [mmH₂O]	ΔP Inicial [cmH₂O]	ΔP Final [cmH₂O]	Tempo [s]	Massa da água [kg]
540	8,5	8,5	62,30	8,02
640	2,5	5,5	62,79	9,08
710	3,5	2,5	57,87	8,76
810	0,5	0,5	57,18	9,28
420	3,5	3,5	71,63	8,24
310	3,2	4,8	77,72	7,78
210	3,7	7,2	103,89	8,44
110	4,5	8,5	130,74	7,64
60	4,2	7,5	161,84	6,72
940	0,5	0,4	52,06	9,08

Com os vários pontos obtidos foi possível obter de cada um o valor de caudal de ar em função da queda de pressão e obter a curva de calibração apresentada na Figura B.3.

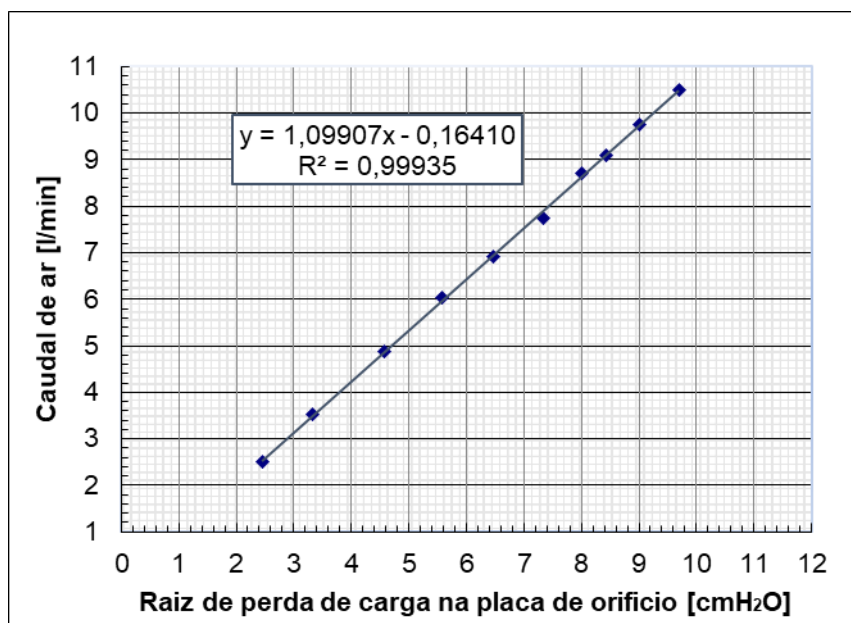


Figura B. 3 - Reta de calibração da placa de orifício.

ANEXO C: Gráficos dos ensaios

As evoluções da percentagem de CO_2 ao longo do tempo e da resistência global à queima $1/K$ em função do diâmetro da partícula encontram-se seguidamente representadas para todas as temperaturas, para todos os carvões das três espécies de biomassa estudados, tendo em conta as características de cada ensaio realizado.

C1: Videira

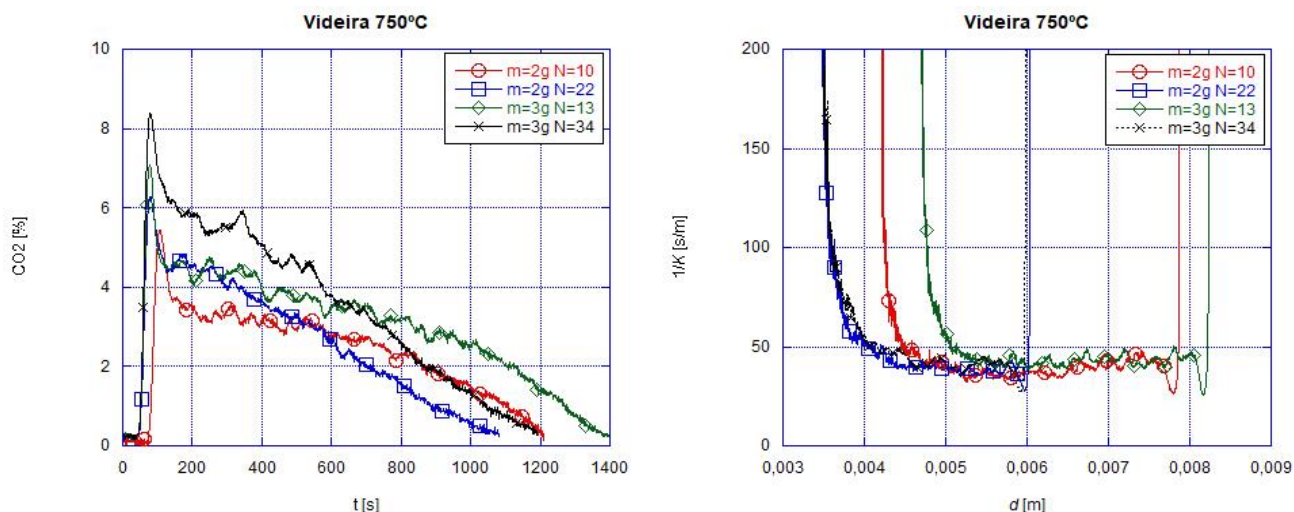


Figura C. 1 - Evoluções de queima de carvão de videira a 750°C.

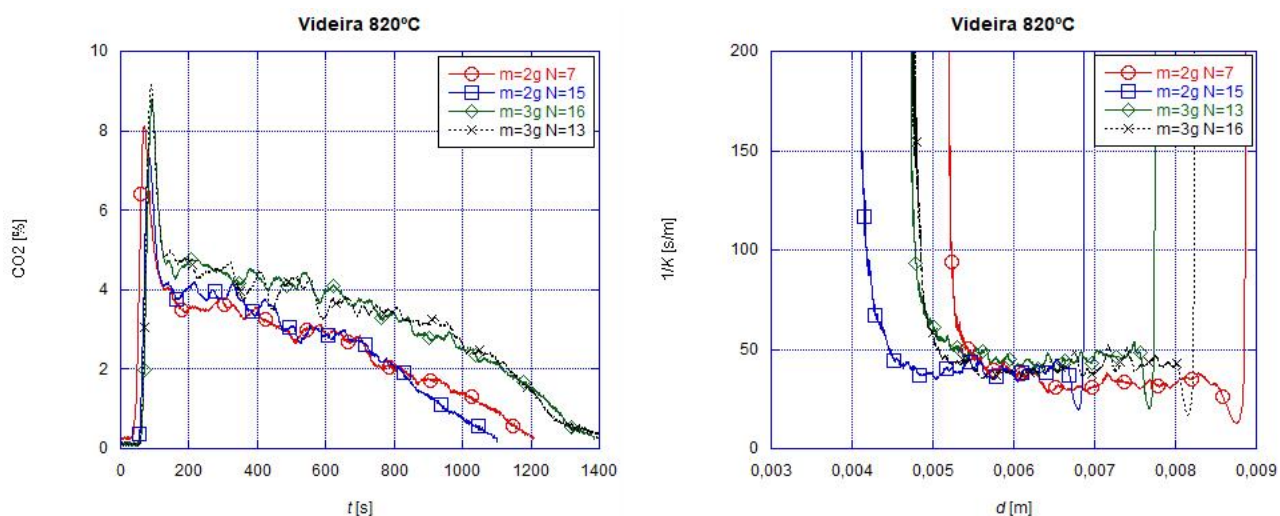


Figura C. 2 - Evoluções de queima de carvão de videira a 820°C.

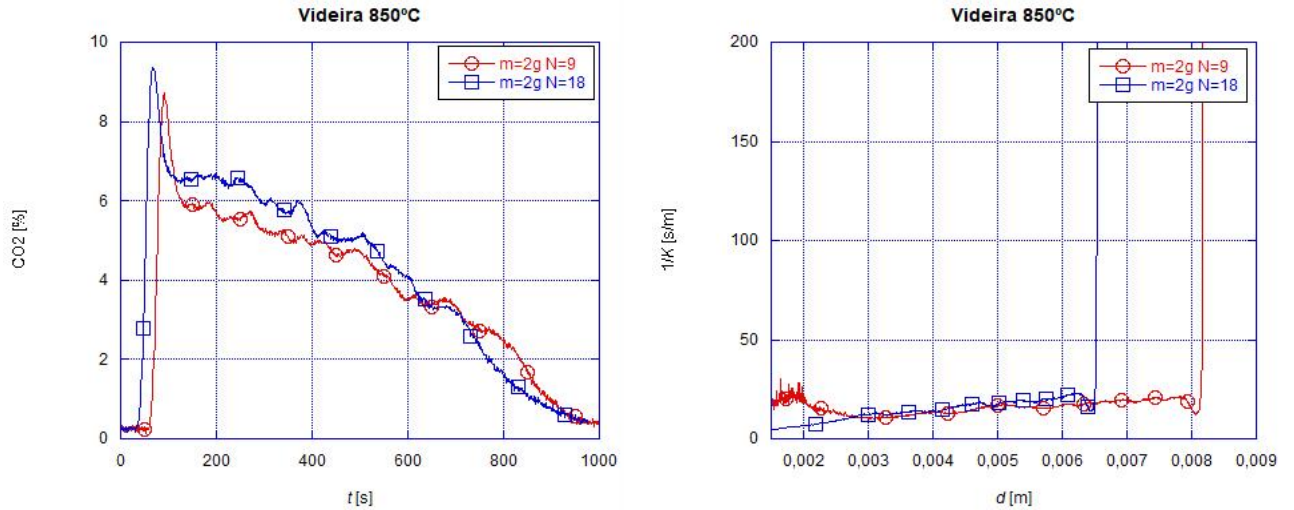


Figura C. 3 - Evoluções de queima de carvão de videira a 850°C.

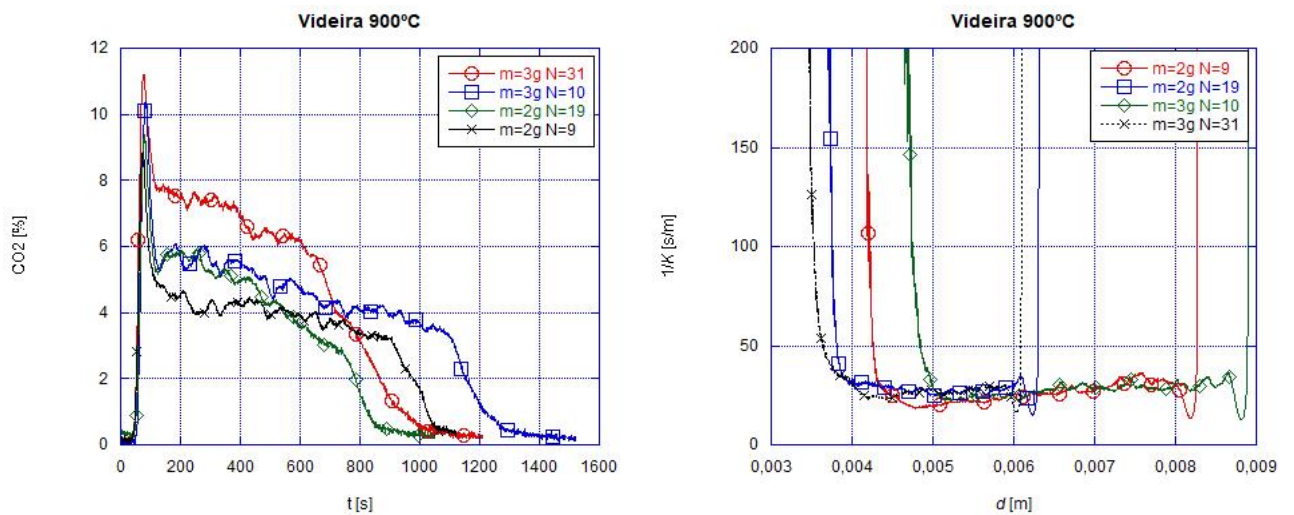


Figura C. 4 - Evoluções de queima de carvão de videira a 900°C.

C2: Sabiá

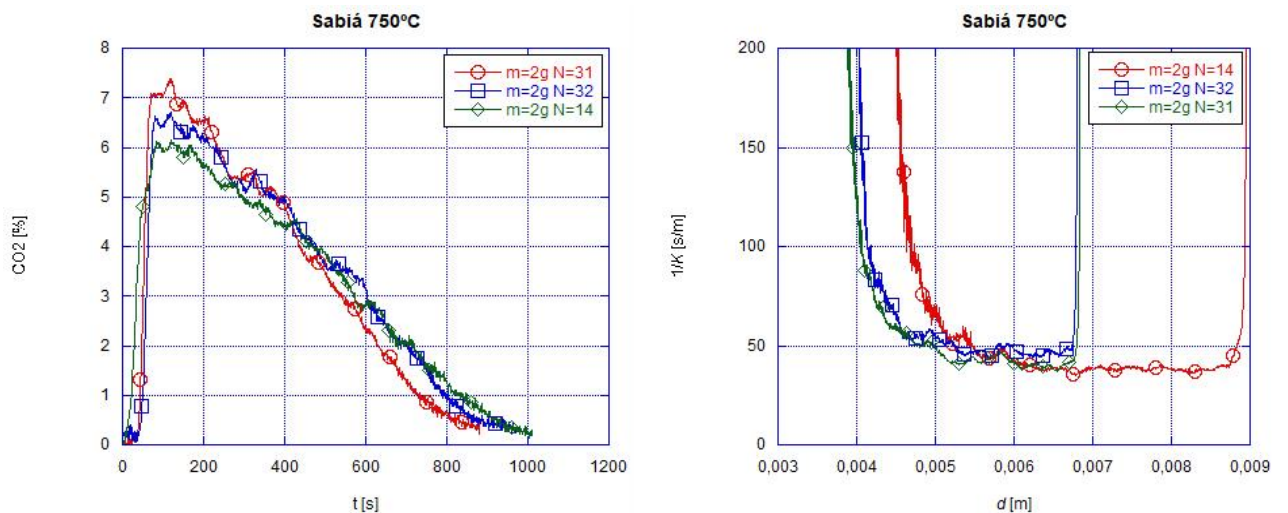


Figura C. 5 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 750°C.

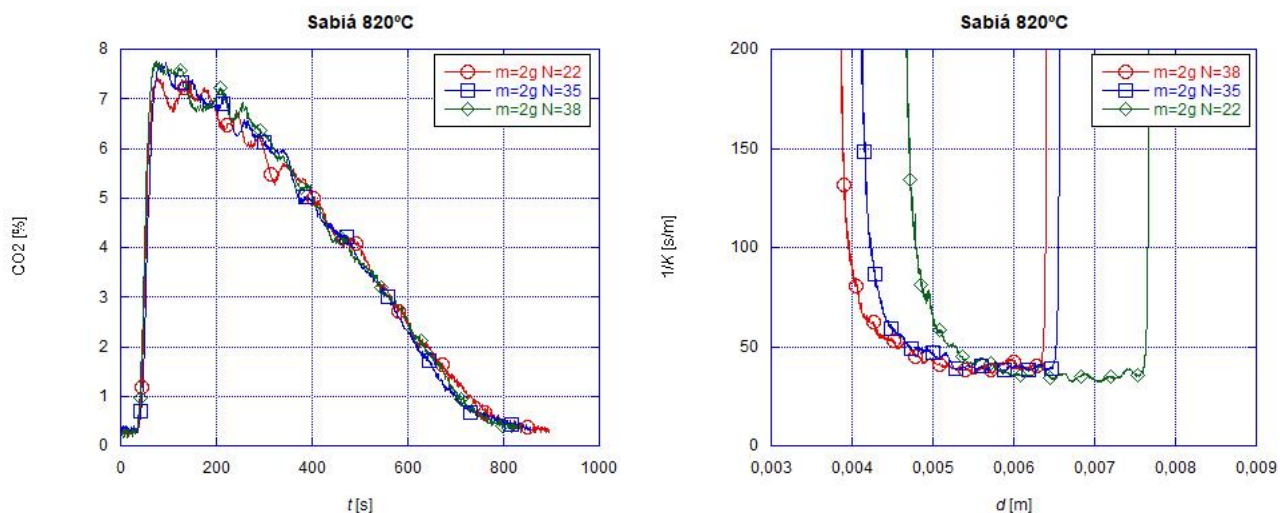


Figura C. 6 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 820°C.

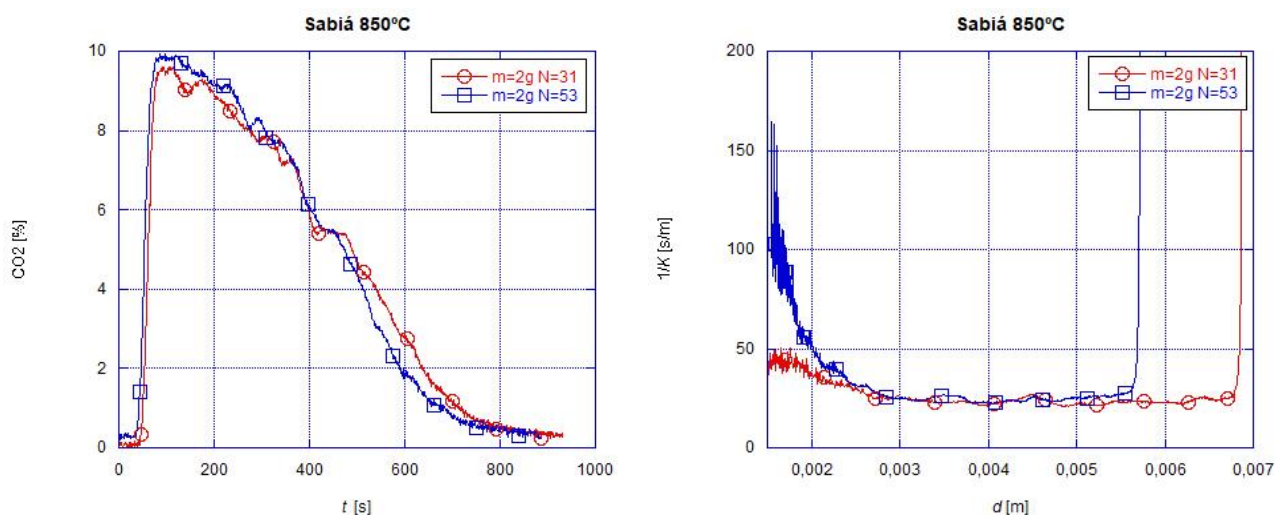


Figura C. 7 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 850°C.

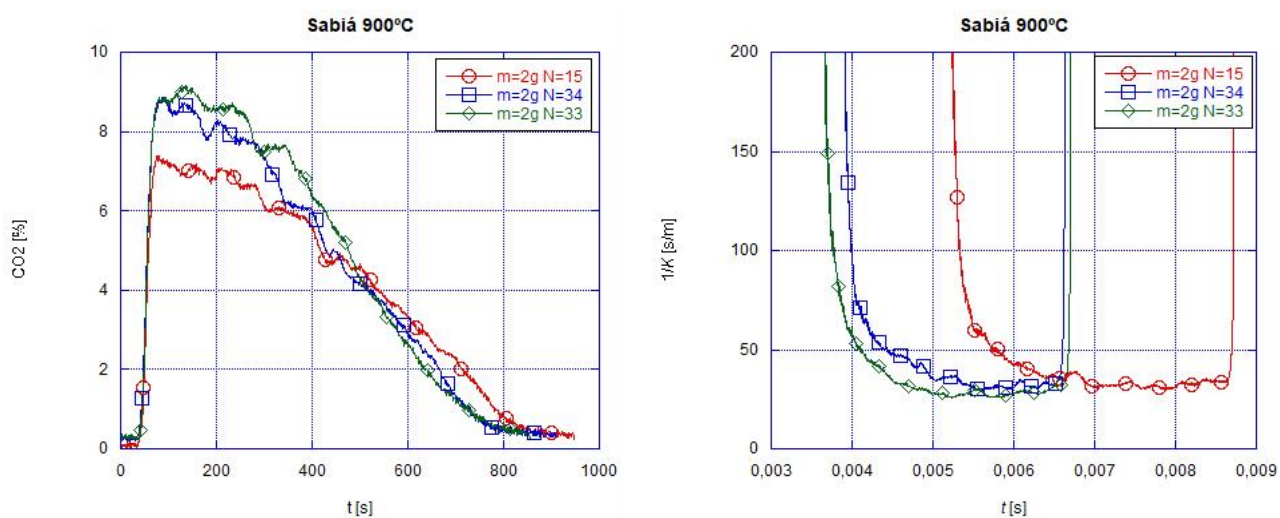


Figura C. 8 - Evoluções de queima de carvão de sabiá a 900°C.

C3: Kiwi

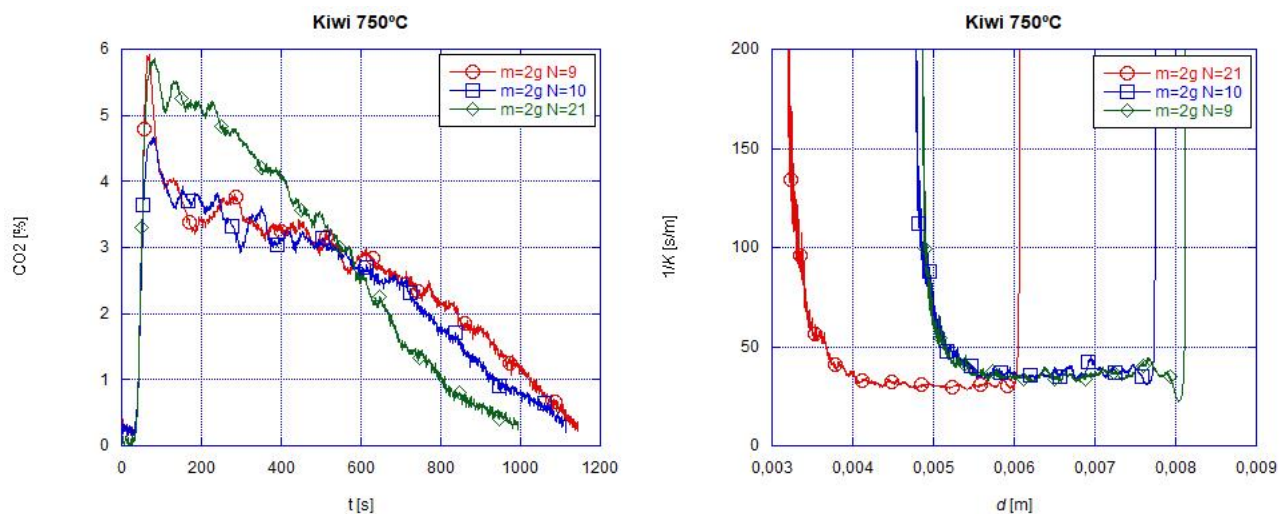


Figura C. 9 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 750°C.

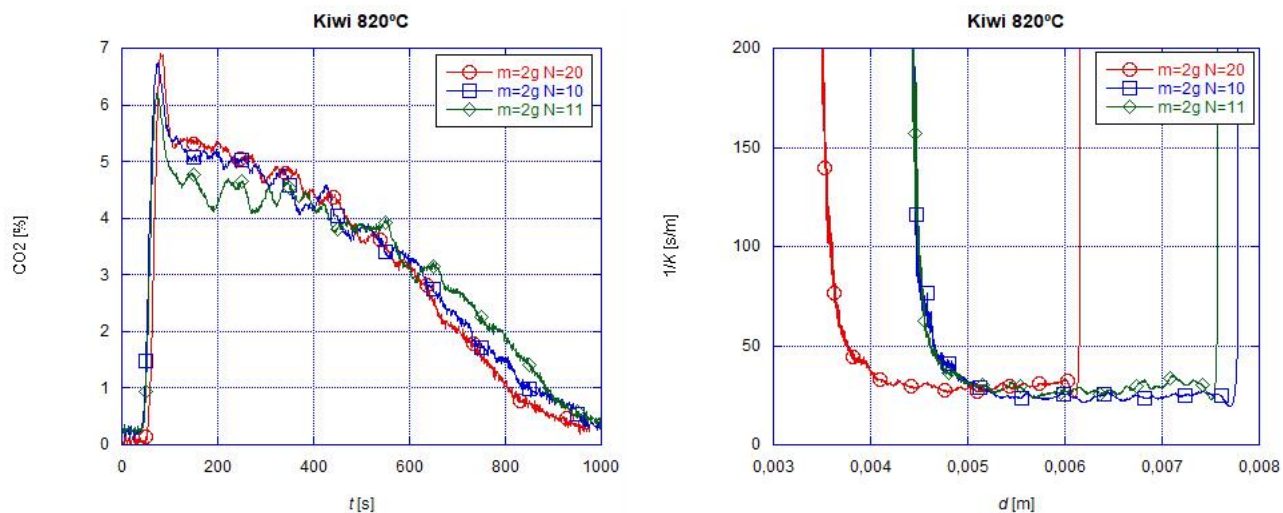


Figura C. 10 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 820°C.

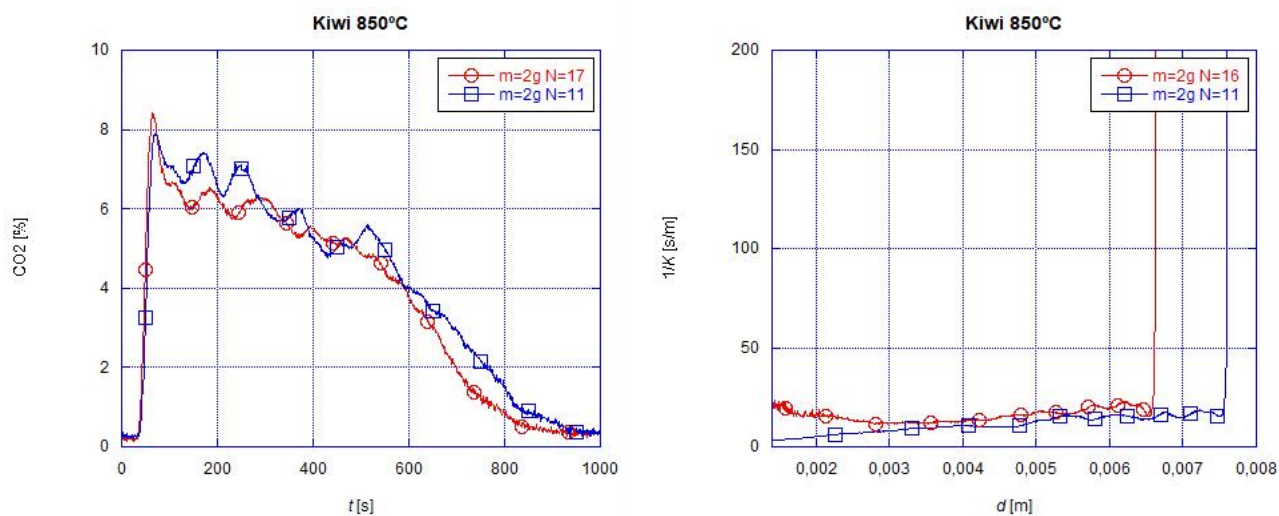


Figura C. 11 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 850°C.

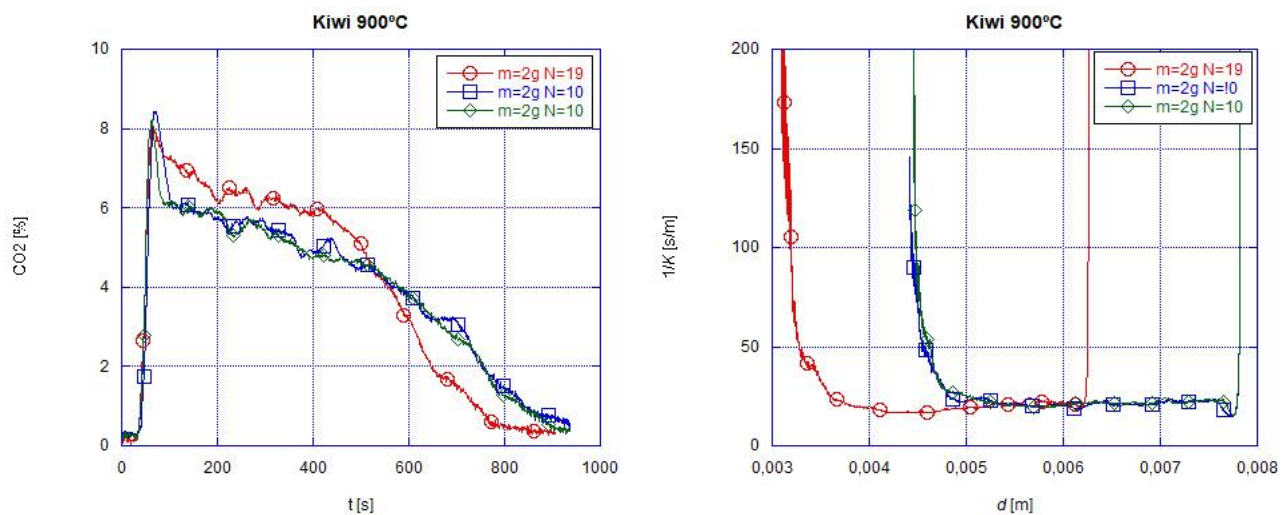


Figura C. 12 - Evoluções de queima de carvão de kiwi a 900°C.

ANEXO D: Temperatura das partículas

Tendo em conta a equação 5.2 foram obtidos vários valores de temperatura de partículas durante a queima. Como foi estudado o intervalo de 30 a 70% de fração queimada, o valor utilizado para utilizar com a correlação de Arrhenius foi uma média das temperaturas de partícula nos pontos a 30, 40, 50, 60 e 70% de fração queimada, uma vez que quantos mais pontos forem utilizados, mais preciso será o valor obtido para utilizar. Os valores em questão encontram-se representados na Tabela D.1:

Tabela D. 1 - Temperaturas de partícula obtidas para cada espécie.

	Videira				Sabiá				Kiwi			
	Temperatura do leito [°C]											
f [%]	750	820	850	900	750	820	850	900	750	820	850	900
30	783,03	859,65	897,23	923,13	786,7	843,5	833,84	915,52	798,824	853,19	890,99	931,17
	794,58	846	890,4	923,92	773,03	839,24	882,63	914,99	784,2	860,44	900,78	932,07
	781,50	841,68	-	922,3	772,03	844,97	-	918,09	786,26	859,42	-	935,51
	777,79	851,61	-	919,4	-	-	-	-	-	-	-	-
40	786,44	854,5	893,28	924,03	781,55	842,7	884,7	916,45	798,27	856,14	897,46	928,87
	785,74	857,14	894,2	926,93	775,34	839,84	885,97	916,15	787,86	862,89	909,42	932,88
	781,70	848,4	-	928,45	773,04	841,21	-	919,88	786,44	861,1	-	930,20
	786,99	843,9	-	932,3	-	-	-	-	-	-	-	-
50	793,65	856,45	893,5	928,25	781,5	836,36	889,7	918,8	791,86	854,06	892,95	933,8
	780,08	842,65	900,3	928,4	778,64	838,99	885,3	910,74	792,01	865,75	903,55	934,86
	781,14	847,76	-	920,8	775,42	841,99	-	918,95	787,52	856,7	-	930,01
	783,25	854,5	-	921,53	-	-	-	-	-	-	-	-
60	788,38	860,26	895,5	928,8	784,05	834,24	894,6	917,86	788,83	852,14	898,11	938,63
	785	855,61	901,4	924,3	776,7	837,9	882,92	911,72	785,13	859,7	901,42	935,69
	788,6	842,8	-	930,3	778,16	839,42	-	920,03	787,99	857,99	-	935,69
	781,13	847,2	-	928,7	-	-	-	-	-	-	-	-
70	798,99	848,03	904	937,4	781,26	836,76	892,12	910,67	786,63	853,14	901	939,44
	780,65	846,29	905,3	917,4	771,4	831,4	884,58	908,39	777,95	854,94	910,23	928,35
	781,02	843,6	-	934,7	773,13	831,86	-	918,26	787,2	852,08	-	935,73
	774,62	847,82	-	922,67	-	-	-	-	-	-	-	-

